

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV LANTHANOIDŮ NA FÁZOVÉ TRANSFORMACE  
VYSOKOTEPLTNÍ SUPRAVODIVÉ  
KERAMIKY ŘADY BI.

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

JAN SNOPEK

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ  
FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# VLIV LANTHANOIDŮ NA FÁZOVÉ TRANSFORMACE VYSOKOTEPLTNÍ SUPRAVODIVÉ KERAMIKY ŘADY BI.

INFLUENCE OF NOBLE EARTH'S ELEMENTS ON BI BASED HIGH  
TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS PHASE TRANSITION.

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

JAN SNOPEK

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. PETR PTÁČEK, Ph.D.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce

**FCH-DIP0201/2007**

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav chemie materiálů

Student(ka)

**Snopek Jan**

Studijní program

Chemie a technologie materiálů (M2808)

Studijní obor

Chemie materiálů (2808T004)

Vedoucí diplomové práce

**Ing. Petr Ptáček, Ph.D.**

Konzultanti diplomové práce

### Název diplomové práce:

Vliv lanthanoidů na fázové transformace vysokoteplotní supravodivé keramiky řady Bi.

### Zadání diplomové práce:

Příprava vrstvy a objemových vzorků HTS řady Bi sol-gel metodou.

Charakterizace vzorků.

Vyhodnocení vlivu prvků vzácných zemin na rovnovážnou teplotu a parciální tlak kyslíku fázové transformace.

### Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

---

Jan Snopek  
student(ka)

---

Ing. Petr Ptáček, Ph.D.  
Vedoucí práce

---

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

---

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.  
Děkan fakulty

## ABSTRAKT

Diplomová práce zpracovává metodiku přípravu objemového vzorku a vrstvy keramického vysokoteplotního supravodiče  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7+\delta}$ , který je často označován jako fáze Bi2212, sol – gel metodou s použitím kyseliny etylendiamintetraoctové (Chelatomu II) jako chelatovného činidla. Hodnota  $\text{pH} = 9$ , při které jsou komplexy EDTA s kationy jednotlivých komponent HTS dostatečně stabilní, byla při následném zahuštění ke gelaci udržována roztokem  $\text{NH}_3$ . Získaný gel byl použitý pro depozici vrstvy metodou odstředivého lití (spin coating) na korundovém substrátu. Objemové vzorky byly vytvarovány lisováním při  $800\text{ }^\circ\text{C}$  kalcinovaného prekursoru pod tlakem 1 MPa, který byl připraven pyrolýzou xerogelu při  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Následná tepelná úprava se sestávala ze žhání výlisku při  $850$  až  $880\text{ }^\circ\text{C}$  v kyslíkové atmosféře. Chování objemového vzorku v žáru bylo porovnáno s chováním výlisku připraveného klasickou keramickou technikou. Simultánní TG-DTA, IČ spektroskopie a žárová mikroskopie byly použity pro charakterizaci připravených vzorků. Dále je popsána konstrukce pece vyrobené za účelem žhání HTS v atmosféře  $\text{O}_2$ .

## ABSTRACT

The  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7+\delta}$ , i.e. Bi2212 phase of bismuth derived high temperature superconductors (HTS), powder precursor were synthesized via sol – gel technique using ethylendiamintetraacetic acid (Chelaton II) as a chelating agent. Metal nitrate's solutions were mixed with EDTA suspension. The pH value was adjusted to 9 by  $\text{NH}_4\text{OH}$  by reason forming of stable metal's complexes. The mixture was heated to  $80\text{ }^\circ\text{C}$  for gelation. Solution taken before solid gel was form is used for preparation of Bi2212 layer on to  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  surface via spin coating deposition's technique. Reactive powder used for bulk sample preparation was made by calcination ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) of pyrolyzed xerogel ( $500\text{ }^\circ\text{C}$ ). Sintering in oxygen atmosphere was proceeding at temperature from  $850$  to  $880\text{ }^\circ\text{C}$ . Bulk sample properties were compared with sample prepared by common ceramic method. Simultaneous TG-DTA, IR spectroscopy and heating microscopy were used for sample characterization. Furthermore, construction of furnace for sintering in  $\text{O}_2$  atmosphere was described.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Vysokoteplotní supravodivost, HTS, Bi-2201, Bi-2212, Bi-2223, fázová transformace.

## KEYWORDS

High temperature superconductivity, HTS, Bi-2201, Bi-2212, Bi-2223, phase transformation.

SNOPEK, J. *Vliv lanthanoidů na fázové transformace vysokoteplotní supravodivé keramiky řady Bi..* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 55 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

*Poděkování:*

*Děkuji vedoucímu diplomové práce a také konzultantu Ing. Petru Ptáčkoví Ph.D. za jeho cenné rady a praktické připomínky během realizace této diplomové práce.*

# OBSAH

<b>OBSAH .....</b>	<b>5</b>
<b>1 ÚVOD .....</b>	<b>7</b>
1.1 Objev supravodivosti.....	7
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>8</b>
2.1 Nízkoteplotní supravodivost.....	8
2.1.1 Základní pojmy a vlastnosti supravodičů.....	8
2.1.2 Aplikační možnosti nízkoteplotních supravodičů .....	11
2.1.2.1 Silná supravodivost .....	11
2.1.2.2 Slabá supravodivost.....	11
2.2 Vysokoteplotní supravodivost .....	11
2.2.1 Vývoj vysokoteplotní supravodivosti .....	11
2.2.1.1 Supravodiče typu LaBaCuO .....	12
2.2.1.2 Supravodiče typu YBCO .....	12
2.2.1.3 Supravodiče typu BiSrCaCuO.....	12
2.2.1.4 Supravodiče s elektronovou vodivostí (typu n).....	13
2.2.1.5 Supravodiče založené na „all layer“ fázi.....	14
2.2.1.6 Supravodiče připravené za vysokých tlaků a teplot .....	14
2.3 Supravodiče typu Bi-Sr-Ca-Cu-O .....	14
2.3.1 Pseudo-binární fázový diagram $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6 - \text{CaCuO}_2$ .....	15
2.3.2 Supravodivá fáze $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_2$ .....	17
2.3.2.1 Krystalová struktura Bi-2212 fáze.....	17
2.3.2.2 Vliv parciálního tlaku kyslíku na strukturu a vlastnosti Bi-2212.....	18
2.3.2.3 Vliv způsobu zpracování na konečné vlastnosti Bi-HTSC .....	19
2.4 Metody přípravy vysokoteplotních supravodičů .....	21
2.4.1 Reakce v pevné fázi.....	21
2.4.2 Příprava tenké vrstvy keramického supravodiče.....	21
2.4.3 Příprava silné vrstvy keramického supravodiče.....	21
2.4.4 Sol–gel metoda přípravy supravodivé keramiky .....	22
<b>3. EXPERIMENTLNÍ ČÁST .....</b>	<b>23</b>
3.1 Příprava vzorku klasickou keramickou technikou .....	23
3.2 Příprava vzorku sol – gel metodou .....	24
3.3. Konstrukce pece .....	25
3.3.1 Omezení příkonu pece .....	26
3.3.2 Určení PID konstant regulátoru.....	26
3.4 Analýza připravených vzorků.....	27
3.4.1 Simultánní TG – DTA .....	27
3.4.2 Žárová mikroskopie .....	28
3.4.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací ve střední IR oblasti..	29
3.4.4 Zpracování experimentálních dat.....	31
<b>4. VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>	<b>32</b>
4.1 Simultánní TG-DTA.....	32
4.2 Infračervená spektroskopie práškové suroviny .....	35
4.3 Infračervená spektroskopie prekurzoru .....	43

4.4 Žárová mikroskopie .....	45
4.4 Výpal HTS .....	47
<b>5. ZÁVĚR .....</b>	<b>51</b>
<b>6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>53</b>
<b>7. PŘÍLOHY .....</b>	<b>55</b>

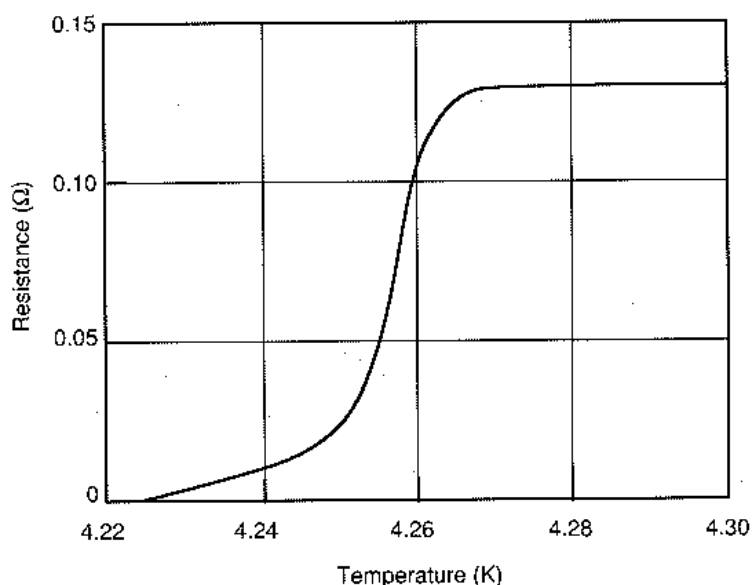
# 1 ÚVOD

Schopnost materiálu vést po ochlazení pod určitou (kritickou) teplotu  $T_c$  elektrický proud bez měřitelných ztrát odporem je jednou z nejzajímavějších vlastností pevné fáze. Podle této kritické teploty se rozlišují supravodiče na nízkoteplotní ( $T_c$  dosahuje hodnot maximálně 30 K) a na vysokoteplotní supravodiče (u těchto látek  $T_c$  dosahuje hodnot vyšších než 30 K)

## 1.1 Objev supravodivosti

Supravodivost objevil holandský fyzik Heike Kamerlingh Onnes v roce 1911. Při svých pokusech získat pevné helium dosáhl odčerpáváním par  $^4\text{He}$  nad povrchem kapaliny teploty 1,04 K. Po dosažení této teploty provedl měření elektrického odporu platiny a zlata. Odpor těchto kovů s teplotou klesal, ale vždy k malé hodnotě zbytkového odporu. Onnes se domníval, že je způsoben přítomností nečistot ve vzorku, proto provedl měření elektrického odporu za nízkých teplot s rtutí, která se dala opakovanými destilacemi zbavit nečistot.

Ukázalo se, že při teplotě 4,2 K náhle elektrický odpor rtuti poklesne na velice nízkou, jeho prostředky neměřitelnou hodnotu. Zjištění o poklesu odporu rtuti zveřejnil dne 28. dubna 1911 v Holandské akademii věd v Communication č. 120b. V dalším Communication č. 124c z 25. listopadu 1911 byla prezentována závislost poklesu odporu Hg na teplotě (*obr. 1.1*).



**Obr. 1.1** – Závislost odporu rtuti na teplotě naměřená v roce 1911 skupinou H. K. Onnese. [1]

H. K. Onnes pátral po dalších kovech majících stejné vlastnosti jaké objevil u rtuti. Zjistil, že také olovo při 7,2 K a cín při 3,7 – 5,3 K vedou elektrický proud bez měřitelné ztráty odporem a že se tedy nejedná o jev u kovů a slitin ojedinělý. Za zkvalitnění He a studium vlastností látek za nízkých teplot byla H. K. Onnesu roku 1913 udělena Nobelova cena. V jeho článku z března tohoto roku se poprvé objevuje nové slovo „supravodivost“, kterou definuje jako stav, ve kterém materiál vede elektrický proud s nekonečně malou (neměřitelnou) ztrátou odporem a z tohoto důvodu není tak průchodem proudu uvolňováno žádné teplo.



## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Nízkoteplotní supravodivost

#### 2.1.1 Základní pojmy a vlastnosti supravodičů

I když dosud nebylo podáno uspokojivé vysvětlení supravodivosti, pokračovali experimentátoři v pokusech, aby odkryli další vlastnosti supravodičů.[2] V roce 1916 např. F. Silsbee vyslovil hypotézu, že u čistých kovů válcovitého tvaru, je supravodivost rozrušena tzv. *kritickým proudem*  $I_c$  který vyvolá na povrchu kritickou hodnotu magnetické indukce  $B_c$  [T]

$$I_c = \frac{2\pi R_0 B_c}{\mu_0} \text{ [A]}, \quad (1.1)$$

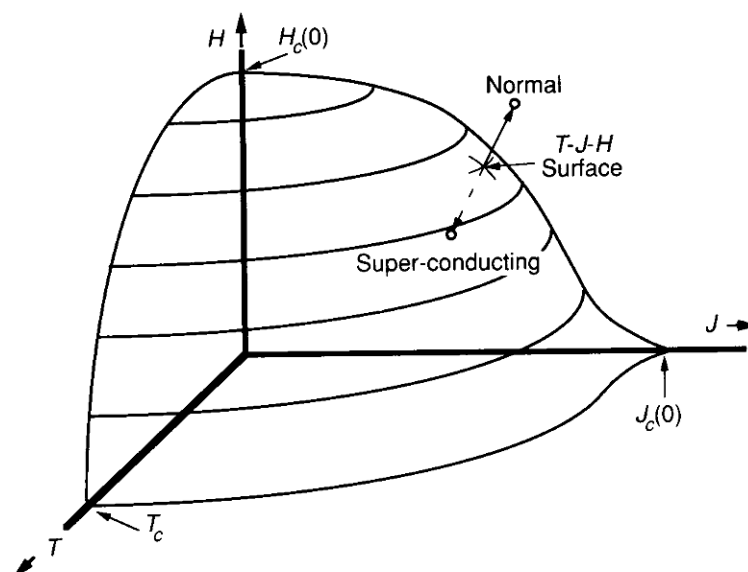
kde  $R_0$  [m] je poloměr válcovitého vodiče,  $\mu_0 = 4 \cdot 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$  je permeabilita vakua. Tento Silsbeeho vztah je v podstatě klasický výraz pro výpočet hodnoty indukce pole  $B$  ve vzdálenosti  $R_0$  od nekonečně dlouhého vodiče. Vztah 1.1 vyhovuje v případě čistých supravodičů válcovitého případně jiného tvaru, ale nelze jej použít pro tenké vrstvy.

Další významný objev učinily v Berlíně roku 1933 W. Meissner a R. Ochsenfeld, když zjistili, že v supravodiči umístěném v magnetickém poli o intenzitě  $H$  se pod teplotou  $T_c$  indukuje proud takového směru, že magnetické pole jím vyvolané  $H_{ind}$  působí proti poli  $H$ . Je-li odpor materiálu limitně nulový, pak indukovaný proud prochází po celou dobu vystavení materiálu vnějšímu magnetickému poli  $H$ . Tím vyvrátili představu supravodiče jako ideálního vodiče, kterou o dva měsíce dříve publikovali němečtí autoři v čele s profesorem R. Beckerem. Ideální vodič nevytlačuje ze svého vnitřku statickou magnetickou indukci při ochlazování z teploty vyšší než je teplota supravodivého přechodu ( $T_c$ ) na teplotu nižší. Tato vlastnost mohla být objevena podstatně dříve. Důvodem byla topologie vzorků. Protože se měření vlastností vodiče prováděla při nízkých teplotách, tak se z důvodů ochlazení vzorků zmenšovala jejich hmotnost a místo plného válce se bral vždy dutý. Při snižování teploty pak nedošlo k vypuzení pole z celého objemu válce, ale jen z objemu supravodiče tvořícího stěny válce. Tato menší změna mohla být přehlédnuta. Supravodič tedy není ideální vodič, ale ideální diamagnetikum, které vypuzuje vratně (nezávisle na své historii) ze svého objemu magnetickou indukci  $B$ .

Supravodivý stav zaniká nejen zvýšením teploty a proudové hustoty nad kritickou hodnotu, ale i působením vnějšího magnetického pole. V magnetickém poli o intenzitě  $H_c$ , resp. magnetické indukci  $B_c$  se v supravodiči indukuje kritická proudová hustota  $I_c$ . Supravodič přejde do normálního stavu. Je proto definována tzv. kritická magnetická indukce  $B_c$ , která je teplotně závislá podle vztahu:

$$B_c = B_{c0} \cdot \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right), \quad (1.2)$$

kde  $T$  je termodynamická teplota,  $T_c$  je kritická teplota a  $B_{c0}$  je kritická hodnota magnetické indukce (při  $T = 0 \text{ K}$ ).



**Obr. 2.1** – Kritická plocha oddělující supravodivou oblast s kritickými parametry  $T_c$ ,  $H_c$ ,  $J_c$  od oblasti normální.[3]

Ze závislosti kritické intenzity magnetického pole  $H_c$  a kritické proudové hustoty  $J_c$  na teplotě lze zkonstruovat fázový diagram supravodiče *obr. 2.1*. Pod plochou  $T_c$ ,  $H_{c0}$ ,  $J_{c0}$  se materiál nachází v supravodivém stavu.

Podle pronikání magnetické indukce do objemu supravodiče, lze tyto materiály rozdělit do dvou velkých skupin: I. typu a II. typu.

Supravodiče I. typu, (např. kovy Pb, Sn, In), mají pouze jedinou kritickou indukci  $B_c$  resp. intenzitu ( $H_c$ ). Je-li intenzita magnetického pole menší než kritická ( $H < H_c$ ), pak vnější pole vniká jen do hloubky  $\lambda_L$  a na povrchu tělesa tečou stínící Meissnerovy proudy. Tyto proudy tečou bez přenosu náboje, jejich proudová intenzita se rovná nule. Při vytlačování magnetické indukce z objemu na povrch může vzniknout v blízkosti povrchu taková hodnota indukce, která se již rovná kritické hodnotě  $B_c$ , zatímco v jiné části povrchu je  $B < B_c$ . V takovém případě se vzorek „rozbije“ na střídající se nepravidelné oblasti – domény, které jsou normální a oblasti supravodivé. Takovému stavu supravodiče I. typu se říká *mezistav*.

Supravodiče II. typu – „tvrdé“ mají dvě kritické magnetické indukce:  $B_{c1}$  a  $B_{c2}$ . Pokud je vnější pole  $B < B_{c1}$ , chovají se stejně jako supravodiče I. typu. Je-li hodnota  $B_{c1} < B < B_{c2}$ , proniká magnetický indukční tok  $\Phi$  [Wb] do supravodiče ve formě vírových vláken. Každé toto vírové vlákno má normální nesupravodivé „jádro“, jímž proniká magnetický indukční tok až do vzdálenosti zhruba  $\lambda_L$  od osy víru. Tento tok jednotlivým vírem je rovný právě jednomu kvantu magnetického toku  $\Phi_0$ . Tomuto kvantu se říká *fluxon*. Supravodič je protkнут vírovými vlákny – vzniká zde *smíšený stav*. Pokud vzroste jejich počet natolik, že dojde k splynutí normálních oblastí, supravodič přejde do normálního stavu. K tomu dojde, když magnetická indukce dosáhne hodnoty  $B_{c2}$ .

Dále bylo objeveno, že pronikání pole do supravodiče závisí na velikosti materiálu. Do tenkých supravodivých vrstev s rozměry srovnatelnými s hloubkou vniku magnetického pole  $\lambda_L$  proniká pole téměř úplně a přitom si vrstva ponechává supravodivé vlastnosti. Dokonce může být kritická hodnota  $B_c$  pro malé vzorky až o několik řádů větší než u masivního

vzorku. Hodnota kritické magnetické indukce  $B_c$  tedy u tenkých vrstev roste s klesající tloušťkou vrstvy.

V letech 1910 až 1950 jsou postupně objevovány další prvky a slitiny vykazující supravodivé vlastnosti. Teplota kritického přechodu je však u těchto materiálů menší než 20 K. Úspěchy experimentální fyziky byly doprovázeny snahou teoretických fyziků o vypracování teorie supravodivosti. A tak se objevuje několik fenomenologických teorií či popisů supravodivosti. Sem patří dvousložková teorie holandských fyziků C. T. Gorter a H. B. G. Casimira, vysvětlující supravodivost jako „směs“ normální a supravodivé fáze. Další fenomenologickou teorií je teorie dvou německých fyziků, bratří Fritze a Heinze Londona. Ti v roce 1934 doplnily Maxwellovy rovnice o dva vztahy, které vysvětlovaly trvalé proudy v supravodiči a ideální diamagnetismus supravodiče. V roce 1950 publikovali sovětské fyzikové V. L. Ginzburg a L. D. Landau nelineární fenomenologickou teorii supravodivosti, která popisovala chování supravodičů a obsahovala již kvantově mechanický popis. Tato teorie byla založena na Landauově teorii fázových přechodů druhého druhu z roku 1937.

V roce 1957 tři američtí fyzikové J. Bardeen, L. Cooper a J. R. Schriffer vytvořili mikroskopickou teorii supravodivosti, která se zkráceně označuje jako BCS teorie. Teorie říká, že vazba mezi elektrony a fonony může vést k párování elektronů, tj. přitažlivá interakce mezi elektrony může za jistých okolností vzniknout prostřednictvím kmitů krystalové mřížky. Za vypracování této teorie obdržely všichni tři roku 1972 Nobelovu cenu.

Také BCS teorie naznačovala, že supravodivost při teplotě vyšší než 30 K se nedá klasickým fononovým mechanismem přitahování elektronů dosáhnout. Existoval sice jakýsi trend zvyšování  $T_c$  asi o 0,33 K za rok, to by však znamenalo, že teploty kapalného dusíku, který je jako chladicí médium mnohonásobně levnější, bude dosaženo za zhruba 180 let. Z hlediska praktického použití, které vyžaduje stálost supravodivého stavu ve vnějším magnetickém poli, se vhodným supravodivým materiálem pro praktickou aplikaci ukázal niob a jeho slitiny (Nb–Ti, Nb–Al–Ge), nejvyšších hodnot  $T_c$  bylo dosaženo u intermetalických sloučenin typu  $A_3B$ , jako jsou např.  $Nb_3Ti$ ,  $Nb_3Sn$  (18,3 °C),  $Nb_3Al$  a  $Nb_3Ge$ . U  $Nb_3Ge$  byla v roce 1973 dosažena nejvyšší kritická teplota 23,3 K s kritickým magnetickým polem  $H_c = 38$  T a kritickou proudovou hustotou  $J_c = 10^6$  A.cm<sup>-2</sup> (Obr.2.2; příloha č.1). Tyto hodnoty zůstaly nejvyšší až do roku 1986.

Mezi supravodiče patří i organické sloučeniny typu tetramethyltetraselenofulvalenu (TMT–SeF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>, objeveného roku 1979 nebo také bisethylendithiotetrathiofulvalenu (BEDT–TT–F)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> a celá řada ternárních systémů oxidů a chalkogenidů, boridů, fosfidů a karbidů.[4] Jsou známé také nekovové supravodiče obsahující magnetické ionty vzácných zemin, chevralové fáze (LnMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>) (Ln = Tb, Gd, Nd, Dy, Er, Yb) v antiferomagnetickém uspořádání. Sloučeniny tohoto typu, jako jsou PbMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> a SnMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, si zachovávají supravodivost i ve vysokých magnetických vnějších polích až do 50 T (Obr.2.3; příloha č.1).

## **2.1.2 Aplikační možnosti nízkoteplotních supravodičů**

### **2.1.2.1 Silná supravodivost**

Tyto materiály (intermetalické sloučeniny, slitiny kovů) se silně nehomogenní krystalovou mříží patří do skupiny nízkoteplotních supravodičů II. typu, tzv. tvrdých supravodičů. Mají vysoké kritické parametry ( $B_c$ ,  $J_c$ ) a jsou vhodné pro výrobu mnohosvazkových drátů, pásek do supravodivých magnetů pro vysoké magnetické pole, které se používají v moderních vysokofrekvenčních NMR spektroskopech, nebo lékařských tomografech. Dále se dají použít pro konstrukci supravodivých urychlovačů, cyklotronů, nadnášených vlaků, akumulátorů magnetické energie (uchování elektrické energie beze ztrát ve formě energie magnetického pole, která může být v případě potřeby se stoprocentní účinností transformována zpět na střídavý proud). Další významnou aplikací jsou supravodivé magnetické kolosy pro řízenou termojadernou fúzi (slučování lehkých jader vodíku a deuteria na helium je považováno za perspektivní zdroj energie v nejbližším budoucnu). Neméně významné aplikace jsou supravodivé kabely, přesné oscilátory, supravodivé separátory slabě i silně magnetických částic ze znečištěné vody, půd, uhlí.

### **2.1.2.2 Slabá supravodivost**

Aplikace slabé supravodivosti, (chování dvou slabě vázaných supravodičů při přiblížení dvou silných supravodičů), lze rozdělit na nízkofrekvenční, vysokofrekvenční a digitální aplikace. Slabá supravodivost sama o sobě představuje to, čemu se říká „supravodivá kvantová elektronika“. Využívá především závislosti kritického proudu slabého přechodu na magnetickém poli, na teplotě, na vysokofrekvenčním poli a kvantování magnetického toku ve skvidech (skvid - supravodivý interferenční detektor – supravodivý prstenec uzavřený slabým přechodem – základ velmi citlivých magnetometrů).

K nízkofrekvenčním aplikacím patří především detekce velmi slabých magnetických polí (biomagnetismu, geomagnetismu), měření šumu v oblasti nízkých teplot, detekce gravitačních vln, hledání nových elementárních částic, verifikování Einsteinových a Newtonových zákonů atd.

Realizace standardu napětí, měření fundamentálních konstant, poměru  $h/2e$ , širokopásmové detektory mikrovlnného a infračerveného záření, lokální oscilátory, generátory záření v mikrovlnné oblasti a parametrické zesilovače patří do oblasti vysokofrekvenčních aplikací.

Pro digitální aplikace má nejvyšší význam realizace všech logických operací (AND, OR, INVERT, NAND, NOR atd.)

## **2.2 Vysokoteplotní supravodivost**

V roce 1987 byla udělena Nobelova cena za fyziku švýcarským fyzikům K. A. Müllerovi a J. G. Bednorzovi za objev nové skupiny supravodičů s vysokými kritickými teplotami  $T_c$ , jejichž základ tvoří oxidy mědi.

### **2.2.1 Vývoj vysokoteplotní supravodivosti**

Výzkum supravodivosti v oxidech kovů, kterému se začala věnovat pozornost v sedmdesátých letech minulého století, vedl roku 1973 a 1975 k objevu supravodičů  $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  a  $\text{BaBi}_{1-x}\text{PbO}_3$ . Kritické teploty supravodivého přechodu těchto sloučenin se pohybovali okolo 13 K [5].

### 2.2.1.1 Supravodiče typu LaBaCuO

V září roku 1986 K. A. Müller a J. G. Bednorz, pracující v laboratoři IBM v Curychu, publikovali v časopise *Zeitschrift für Physik* článek pod názvem: Možnost vysokoteplotní supravodivosti v soustavě La-Ba-Cu-O. Podařilo se jim syntetizovat materiál na bázi směsných oxidů mědi a vzácné zeminy vykazující supravodivé vlastnosti již při  $T_c$  kolem 28 K. Základem tohoto materiálu je směsný oxid  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  s ortorombicky distortovanou strukturou v důsledku silné elektron-fononové interakce. Následně se zjistilo, že strukturální analog této sloučeniny  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$  vykazuje přechod do supravodivého stavu při 38 K.

Oba autoři již delší dobu systematicky hledali supravodivost v oxidech niklu a mědi. Oxidy niklu se však ukázali neperspektivní a tak se zaměřili na oxidy mědi. Inspirovali se prací B. Chakravertyho, který uvažoval o závislosti  $T_c$  na velikosti elektron-fononové interakce. Dále se zajímali o práce francouzských chemiků B. Raveaua a C. Michela z univerzity z Caen, kteří připravili 1980 oxidy lanthanu a mědi dopované bariem a stronciem, ve kterých existovali smíšené valence mědi  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{3+}$ . Takto připravený materiál  $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$  je na rozdíl od polovodivého charakteru  $\text{LaCuO}_4$  (Obr.2.4; příloha č.1) vynikající vodič.

### 2.2.1.2 Supravodiče typu YBCO

Prof. C. W. Chu se svými pracovníky z Houstonské univerzity syntetizoval sloučeninu LaBaCuO za zvýšeného tlaku s  $T_c$  kolem 50 K. Tento výsledek byl oznámen v New Yorku 31. prosince 1986. Vnější tlak později nahradil působením vnitřního tlaku v krystalické mřížce výměnou lanthanu prvkem s menším atomovým poloměrem, např. ytriem. Získaný materiál, který je reprezentovaný vzorcem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , vykazoval  $T_c$  kolem 90 K, čímž překročil hranici teploty kapalného dusíku. Tento typ vysokoteplotních oxidových keramických supravodičů se běžně označuje jako typ nebo fáze Y-1:2:3 či YBCO (obr.2.5; příloha č.1). Ytrium však zde lze nahradit téměř všemi prvky vzácných zemin, takže existuje množství modifikací.

Krystalová struktura YBCO (123) supravodiče byla odlišná od struktury ostatních oxidů perovskytového typu objevených již dříve. Tato sloučenina je supravodivá, jen když je mřížka ortorombická ( $a \neq b \neq c$ ). Při hodnotě stechiometrie kyslíku menší než 6,5 je mřížka tetragonální a vzorek je nesupravodivý. Při zvětšování obsahu kyslíku dochází k ortorombické distorzi mřížky a růstu hodnoty  $T_c$ , která je funkcí  $x$ . Byly zde také dvě významné odlišnosti mezi tímto materiálem a předchůdci se strukturou typu  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  typu. Zaprvé zde byly dvě vrstvy  $[\text{CuO}_2]$  rovin v bezprostřední blízkosti místo jedné a zadruhé zde byly zajímavé jednodimensionální řetízky  $[\text{CuO}_4]$  čtverců (společně sdílejících své rohové atomy) ve směru jedné z krystalografických os ( $b$ ). Které z těchto nových vlastností byly zodpovědné za vzrůst teploty přechodu do supravodivého stavu se stalo tématem častých diskusí a spekulací. Tyto spekulace byly ukončeny až při objevení další nové třídy supravodivých materiálů.

### 2.2.1.3 Supravodiče typu BiSrCaCuO

Krátce po objevení YBCO oznámila francouzská skupina vedená B. Raveau existenci dalšího typu supravodičů založených na substituci lanthanu za bismut v systému La-Sr-Cu-O. Tento nový supravodič ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ ) s odlišnou krystalovou strukturou od YBCO a  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  materiálů se ukázal jako první z nové skupiny následně objevených sloučenin.

T.Maeda z NIMR v Tskubě v Japonsku začal experimentovat s adicí dalších prvků do směsi těchto supravodičů. V roce 1988 bylo touto skupinou oznámeno, že při adici vápníku do směsi Bi-Sr-Cu-O vzrostla  $T_c$  systému nad 80 K a byly zde důkazy, že části vzorku byly

supravodivé při teplotách blízkých 100 K. Přibližný vzorec této fáze je  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (obr.2.6; příloha č.1), reálný vzorec má odchylky od tohoto jednoduchého celočíselného poměru atomů složek. Nakonec byl izolován supravodič s ještě vyšší  $T_c$  (110 K), jeho ideální vzorec je  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  - má tři sady  $[\text{CuO}_2]$  rovin v těsné blízkosti. Supravodivé materiály na bázi Bi tvoří tedy homologickou řadu, kterou je možno charakterizovat všeobecným vzorcem  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ , kde  $n$  může mít hodnoty 1, 2, 3 a udává počet  $[\text{CuO}_2]$  rovin. Pro praktické využití jsou vhodné fáze Bi-2212 a Bi-2223 s  $T_c = 85$  a 110 K.

Objevení těchto sloučenin přispělo k poznání, že lze zvyšovat kritickou teplotu  $T_c$  supravodičů zvýšením počtu  $[\text{CuO}_2]$  rovin v sloučenině. Toto zůstává základním pravidlem, ačkoli je dnes známo několik materiálů s pouze jedinou  $[\text{CuO}_2]$  rovinou s  $T_c$  kolem 90 K. V těchto sloučeninách nejsou žádné řetízky atomů mědi a proto byly ukončeny všechny diskuse o tom, zdali tyto řetízky mohou být důvodem vysoké kritické teploty v systému YBCO. Co měly tyto látky společného s fází YBCO, byly vícenásobné vrstvy  $[\text{CuO}_2]$  rovin. Zjistilo se také, že funkce řetízků v YBCO a Bi-oxidových vrstev v těchto nových materiálech jsou obdobné, fungují jako rezervoár náboje, který dopuje vrstvy  $[\text{CuO}_2]$  elektrony či děrami.

Bylo tedy zřejmé u jakých struktur lze očekávat supravodivé chování a zvýšení  $T_c$ . Výsledkem v roce 1988 byly materiály (na bázi Tl s Pb) s thaliem a olovem místo bismutu obsahující různý počet  $[\text{CuO}_2]$  vrstev. Thalium a olovo měly podobnou atomovou velikost, elektronegativitu a chemické vlastnosti jako bismut, ale syntézy se potýkaly s těžkými komplikacemi. Klíč k jejich umístění do perovskytů založených na  $[\text{CuO}_2]$  rovinách je to, že hranově sdílené oktaedry a pyramidy ve vrstvách oxidů bismutu, olova a thalia mají ty samé rovinné parametry jako vrcholově sdílené čtverce  $[\text{CuO}_4]$ . To je to samé velikostní kritérium, které určuje, zdali je daná perovskytová struktura stabilní.

Supravodivé chování bylo objeveno v systému Tl-Ba-Ca-Cu-O, kde roviny  $[\text{CuO}_2]$ , ve kterých se uskutečňuje přenos supravodivého proudu, mohou být odděleny jednou nebo dvěma izolačními vrstvami obsahujícími Tl. Směsné oxidové supravodiče s jednou izolační vrstvou jsou popsány obecným vzorcem  $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ , kde koeficient  $n$  vyjadřující počet  $[\text{CuO}_2]$  rovin, které jsou ve struktuře navzájem oddělené  $\text{Ca}^{2+}$  ionty, může nabývat hodnot 1 až 4. V supravodičích s jednou izolační vrstvou je ulehčená interakce mezi  $[\text{CuO}_2]$  rovinami a to způsobuje, že  $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Tl-1223) s  $T_c = 115$  K vykazuje stabilitu supravodivého stavu i ve vnějším magnetickém poli.

Supravodiče obsahující dvě takové izolační vrstvy obsahující Tl lze popsat obecným vzorcem  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  s hodnotou  $n$  od 1 do 5. Hodnoty  $T_c$  stoupají s počtem  $[\text{CuO}_2]$  rovin ve struktuře do optimální hodnoty  $n = 3$  a při  $n > 4$  opět klesají. Do této skupiny patří  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  (Tl-2223) s hodnotou teploty supravodivého přechodu 138 K. Za vysokého tlaku (30 MPa) vzrůstá hodnota  $T_c$  přibližně o 30 K (obr.2.7; příloha č.1).

Materiály založené na olovu  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_8$  měly jako své typické charakteristiky více komplexních vrstev sloužících jako rezervoár náboje, ale díky své značné složitosti nemohly být připraveny ve více variantách jako u předchozích materiálů a jejich hodnoty  $T_c$  nebyly tak vysoké (Obr.2.8; příloha č.1).

#### **2.2.1.4 Supravodiče s elektronovou vodivostí (typu n)**

V minulosti nebylo tak zřejmé, že oxidy mědi dopované elektrony (s elektronovou vodivostí) budou supravodivé. První z pouze dvou známých elektrony dopovaných supravodičů byl objeven roku 1988 skupinou Yoshi Tokura z Tokyjské univerzity a byl velkým

překvapením pro všechny z oboru. Objev byl založený na přidávání příměsí (dopování) do sloučeniny  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  – ve které  $\text{CuO}_2$  čtverce v rovinách nejsou omezeny dalším kyslíkem v blízkosti jejich vrcholů (*Obr.2.9; příloha č.1*). Dopování za účelem redukce formálních valencí mědi bylo nakonec provedeno dvěma způsoby: parciální substitucí céru nebo thoria za neodym v tuhém roztoku a parciální substitucí flóru za kyslík v oxidových vrstvách izolovaných od  $[\text{CuO}_2]$  vrstev.

Rok na to byl objeven druhý supravodič (typu n) založený také na  $[\text{CuO}_2]$  rovinách s atomy kyslíku mimo vrcholy, ale mohl být připraven pouze technikou syntézy za vysokého tlaku a nestal se objektem detailních studií.

#### **2.2.1.5 Supravodiče založené na „all layer“ fázi**

V roce 1988 byla při studiu rovnovážného diagramu části systému Bi-Sr-Ca-Cu-O nalezena skupinou Roba Rotha supravodivá fáze o složení  $\text{Ca}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{CuO}_2$  s typickým a neměnným poměrem Ca/Sr atomů (*Obr.2.10; příloha č.1*). Tato sloučenina je složena výhradně z  $[\text{CuO}_2]$  vrstev oddělených vrstvami alkalických kovů tvořených tuhým roztokem oxidů vápníku a stroncia distribuovaných náhodně, ale v přesném poměru. Toto uspořádání je známé pod názvem „výchozí struktura kuprátových supravodičů“, nebo tzv. „all layer“ fáze. Skládá se pouze z elektronově aktivních  $\text{CuO}_2$  vrstev zodpovědných za supravodivost. Pokud by tyto vrstvy byly dopovány, mohla by se objevit extrémně vysokoteplotní supravodivost. Tato sloučenina je však vysoce citlivá již na 0,1 % odchylku od vzdálenosti  $[\text{CuO}_2]$  vrstvy od vzdálenější vrstvy obsahující atomy stroncia a vápníku.

#### **2.2.1.6 Supravodiče připravené za vysokých tlaků a teplot**

V roce 1994 začal, díky poznatkům ze studií „all layer“ fáze, nový příval výzkumů supravodivých sloučenin založených převážně na syntézách za vysokého tlaku. Nejzajímavější z nich jsou Ba-Ca-Cu-O a Ba-Ca-Cu-C-O mnohonásobně vrstevné kupráty, i když zpočátku neobjevené metodou vysokého tlaku. Syntézy supravodičů s mezivrstvami z rtuti jsou do značné míry ulehčeny syntézou za vysokého tlaku, což zabraňuje těkání rtuti. Je to nyní ve skutečnosti jediná cesta jak syntetizovat tyto materiály ve formě objemového vzorku.

V současné době se nejvyšší hodnota teploty supravodivého přechodu v systému oxidových kuprátových keramik dosáhla v systému Hg-Ba-Ca-Cu-O, kde je v izolačních vrstvách zabudována rtuť. Tyto vrstvy se skládají ze samotné roviny O-Hg-O sloupků. Od roku 1993 byla připravená řada sloučenin s všeobecným vzorcem  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  ( $n = 1$  až 6). V současné době nejvyšší  $T_c = 138$  K, za normálního tlaku, dosáhl vysokoteplotní supravodič o složení  $\text{Hg}_{0,8}\text{Tl}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,33}$ . V systému Hg-1223 po aplikaci vnějšího tlaku 30 GPa, dosáhla  $T_c$  hodnoty 164 K (*Obr.2.11; příloha č.1*).

### **2.3 Supravodiče typu Bi-Sr-Ca-Cu-O**

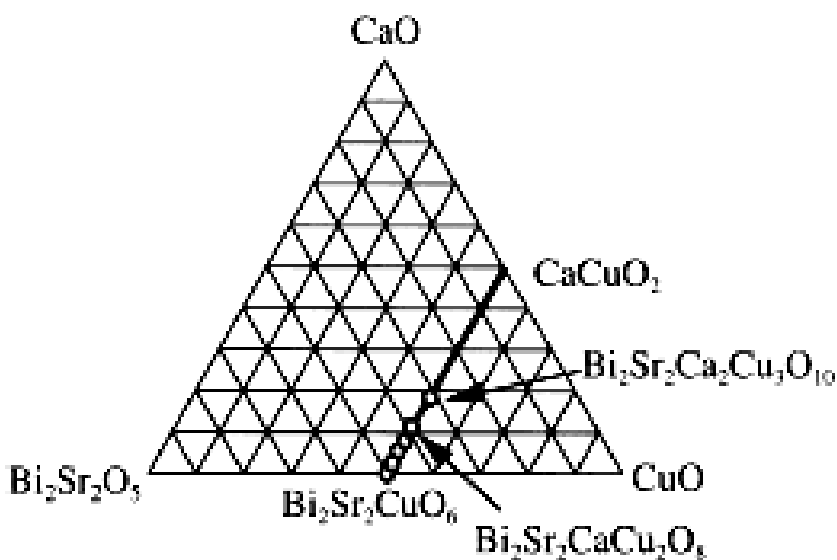
Již od objevení HTSC (High Temperature Superconductor) založených na mědi (kuprátech) v roce 1986 zůstává mechanismus supravodivosti stále hlavním tématem pro fyziky.

Kromě vysoké hodnoty  $T_c$  vykazují HTSC mnoho neobvyklých vlastností v normálním i supravodivém stavu. Byly nalezeny vlastnosti normálního stavu, které jsou v rozporu s vlastnostmi běžných kovů. Ty jsou obvykle popisovány pomocí teorie Fermiho kapaliny. V supravodivém stavu, přestože se dlouho věřilo, že je způsoben Cooperovými páry jako

v klasické BCS teorii, bylo experimentálně objeveno „*d-wave*“ párování, které je odlišné od „*s-wave*“ párování zprostředkovaného fonony. Identifikace mechanismu párování v kuprátových supravodičích zůstává dosud nedořešena.

Největší pozoruhodností je vysoká hodnota kritické teploty. Supravodivost v těchto oxidech může být spojena s nižší dimensionalitou než tři (v rovinách  $[\text{CuO}_2]$  může existovat kvazidvourozměrná a v řetízích s Cu kvazijednorozměrná supravodivost). Struktura těchto oxidů objasňuje anizotropnost různých vlastností. Vytváření smíšených valencí je také důležitý prvek v mechanismu supravodivosti [2].

Od doby, kdy byly objeveny supravodivé oxidy založené na bismutu, uběhlo více než 15 let, přesto jsou dodnes předmětem intenzivního výzkumu. Tento systém obsahuje nejméně tři supravodivé fáze v homologických řadách  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$ , kde  $n = 1, 2, 3$ . Složení všech těchto fází se dá popsat pomocí pseudo-ternárního fázového diagramu systému  $\text{CaO} - \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$ , všechny tři supravodivé fáze leží v oblasti binárního složení  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6 - \text{CaCuO}_2$  obr.2.12. Kritické teploty supravodivého přechodu  $T_c$  pro  $n = 1$  (Bi-2201),  $n = 2$  (Bi-2212),  $n = 3$  (Bi-2223) jsou 20, 85 a 110 K.



**Obr. 2.12** – Pseudo-ternární fázový diagram systému  $\text{CaO} - \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$  [6]

### 2.3.1 Pseudo-binární fázový diagram $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6 - \text{CaCuO}_2$

Detailní znalost fázových rovnováh v soustavě Bi-Sr-Ca-Cu-O je důležitá pro syntézu a aplikaci HTSC [6]. Množství dat o fázových přechodech bylo získáno ze sintrovaných vzorků a v mnoha případech byla užita diferenční termická analýza DTA. Pro značnou komplikovanost rovnováh mezi jednotlivými složkami je konstrukce fázového diagramu obtížná. Ustavení rovnováhy je navíc velice pozvolné a taveniny snadno přecházejí do skelné fáze při příliš rychlém chlazení. Tento fenomén způsobil slabou reprodukovatelnost určení fází. Aby se vyvarovalo těmto obtížím, fázové stability jsou často zkoumány v oblasti pod křivkou solidu, kde se při analýzách nejvyšší teplota pohybuje kolem teploty tání či krystalizace. Z toho důvodu křivky likvidu, důležité pro růst a pěstování krystalů supravodičů založených na bismutu, nebyly přesně definovány. Pro tyto účely byla vyvinuta sofistikovaná aparatura skupinou p. Komatsu pro in-situ výzkum fenoménu tání-tuhnutí při vysokých teplotách užitím XRD a mikroskopu s video nahrávacím systémem. In-situ měření



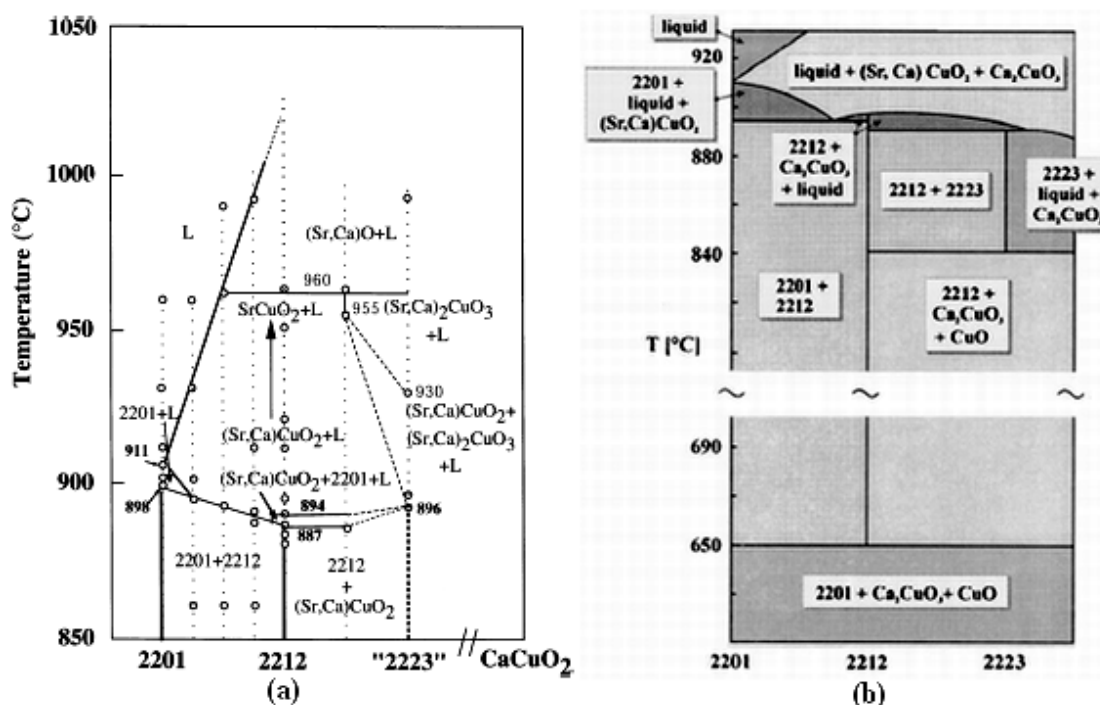
transformací tavenina-pevná fáze poskytují užitečné informace o fázových přeměnách komplikovaných systémů a lze z nich sestavit pseudo-binární fázové diagramy.

Systém Bi-Sr-Ca-Cu-O se dá popsat pomocí experimentálně zjištěného pseudo-binárního fázového diagramu  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6\text{-CaCuO}_2$  při teplotách mezi 850 °C a 1020 °C *obr.2.13(a)*.

Diagram je charakterizován následujícími 6 body:

- 1) Všechny vzorky inkongruentně tají kolem teploty 900°C, fáze Bi-2212 taje parciálně při teplotě 887 °C a ta je nejnižší v systému.
- 2) Krystaly Bi-2201 fáze se objevují ve vzorcích se stechiometrickým složením (Bi-2201 a Bi-2212) i po jejich parciálním tání, zatímco ostatní vzorky s odlišným složením se mění v fázi obsahující množství krystalické fáze  $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ .
- 3) Křivka likvidu mezi Bi-2201 a Bi-2212 složením má pozitivní spád směrem k vyšší koncentraci  $\text{CaCuO}_2$  a je vykreslena kolem 1100°C.
- 4) Ve vzorcích s přechodným složením mezi Bi-2/2/0,5/1,5 a Bi-2212 existuje při teplotě kolem 960 °C tavenina a  $(\text{Sr,Ca})\text{O}$  fáze.
- 5) Bi-2212 se mění v Bi-2201,  $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$  a taveninu v úzkém teplotním rozmezí mezi 887 °C a 894 °C. Fáze Bi-2201 se při této teplotě objevuje až po určité době, zatímco po ochlazení je tato fáze dominantní – při chlazení krystalizuje Bi-2201 fáze díky rapidní precipitaci na povrchu již vzniklých částic Bi-2201.
- 6) Směsný vzorek o celkovém složení Bi-2223 vykazuje tři postupné přeměny na  $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2 + \text{L}$ ,  $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3 + \text{L}$  a  $(\text{Sr,Ca})\text{O} + \text{L}$  při 896 °C, 930 °C a 960°C. Popsané parciální tání při teplotě 896°C není skutečný bod tání Bi-2223, ale ve skutečnosti odráží maximální teplotu stability této směsi. Monokrystaly Bi-2223 fáze lze totiž za normálních podmínek (bez dopování sloučeniny atomy Pb) připravit jen s velkými obtížemi a v malém množství.

Tyto experimentální údaje o teplotách tání jednotlivých fází se mohou lišit v závislosti na čistotě připravených vzorků a také v závislosti na odchylce od uváděných stechiometrických složení jednotlivých fází. Přesto jsou velice podstatné pro upřesnění většiny metod syntézy supravodivých monokrystalických i polykrystalických vzorků. Pro zjednodušení situace se v mnohých případech používá schématický fázový diagram *obr.2.13(b)*.



Obr. 2.13 – (a) Pseudo-binární fázový diagram systému  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x - \text{CaCuO}_2$ . Tečkované čáry o neměnném složení indikují průběh XRD a vizuálních měření během ohřevu vzorků  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , kroužky se týkají měření při dané konstantní teplotě [6]; (b) Schématická ukázka fázového diagramu v rozmezí složení Bi-2201 a Bi-2223 fáze [7].

### 2.3.2 Supravodivá fáze $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_2$

Pro supravodivou fázi Bi-2212 jsou typické vlastnosti – vysoká odolnost proti chemickým vlivům, vlhkosti, degeneraci povrchových vrstev díky desorpci kyslíku, relativně vysoká plasticita – výhoda při zpracování zvyšující množství aplikací, tvorba skelné fáze při přechlazení taveniny, závislost magnetických a elektrických vlastností na obsahu kyslíku v materiálu a na tepelném zpracování. Tyto a další vlastnosti jsou příčinou toho, že Bi-2212 fáze je nejčastěji používanou supravodivou sloučeninou pro výzkum nových metod syntézy a pro objasnění principů supravodivosti.

#### 2.3.2.1 Krystalová struktura Bi-2212 fáze

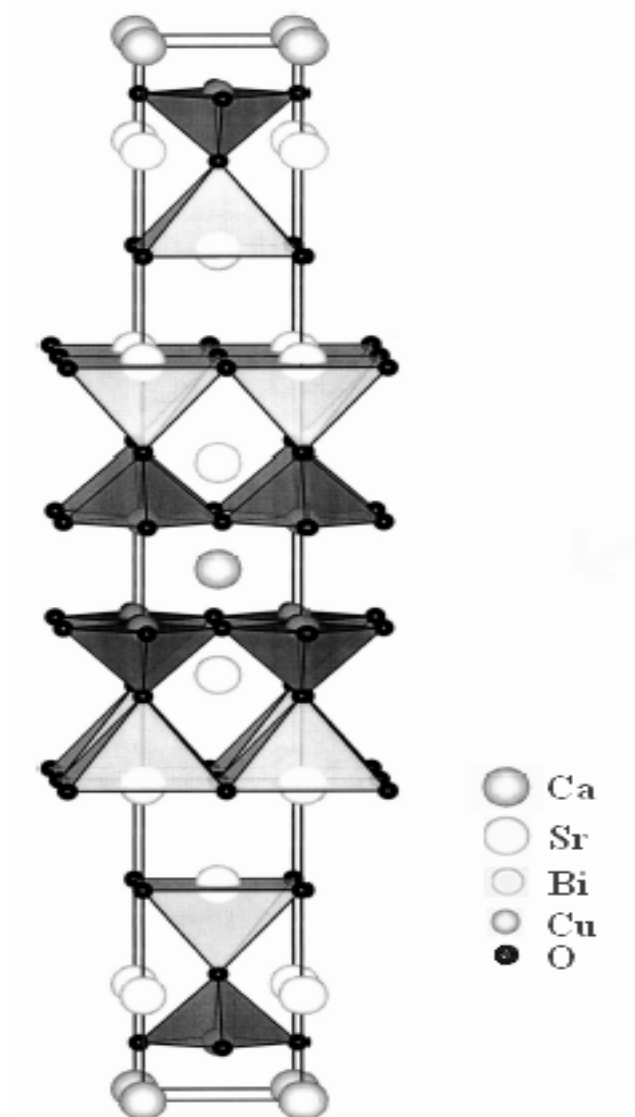
Základní buňka Bi-2212 krystalové struktury obr.2.14 je tetragonální s mřížkovými parametry  $a = b = 5,4 \text{ \AA}$ ,  $c = 30,7 \text{ \AA}$ . Atomové roviny kolmé k ose  $c$  jsou poskládány v sekvenci:



Tyto vrstvy mohou být rozděleny na dva druhy. Jeden druh se sekvencí  $\text{SrO} / \text{CuO}_2 / \text{Ca} / \text{CuO}_2 / \text{SrO}$  má strukturu perovskitu, v které je supravodivý proud přenášen vrstvami  $[\text{CuO}_2]$ . Druhý typ struktury je  $\text{SrO} / (\text{BiO})_2 / \text{SrO}$  sendvič, který má strukturu NaCl. Vrstvy  $(\text{BiO})_2$  zde působí jako rezervoár náboje. Vysoko rozlišovací transmisní elektronová mikroskopie jasně ukazuje na existenci strukturních modifikací v těchto vrstvách. Výsledkem toho je formování nesouměrné nad-mřížky s parametry  $A = a = 5,4 \text{ \AA}$ ,  $B = 5b = 27 \text{ \AA}$ ,  $C = c = 30,8 \text{ \AA}$ . Uspořádání ve vrstvě  $(\text{BiO})_2$  ukazuje, že atomy Bi jsou posunuty z jejich obvyklých poloh v základní buňce především ve směru osy  $b$  (podélná složka posunutí), ale pouze nepatrně ve

směru osy  $c$  (příčná složka posunu) – takto jsou formovány regiony obohacené a ochuzené o atomy bismutu.

Nynější výsledky bezprostředně ukazují, že struktura Bi2212 fáze je modifikována při procesu „sintrování“ při různých parciálních tlacích kyslíku a úzce souvisí se změnou  $T_c$ .



**Obr. 2.14** – Krystalová struktura  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  supravodivé fáze. Okolí koordinací kyslík – měď jsou na obrázku znázorněny jako tmavě šedé polyedry, pro důležité prvky (Bi) ve vrstvách sloužících jako rezervoár náboje jsou koordinace polyedrů také znázorněny (světle šedou). [5]

### 2.3.2.2 Vliv parciálního tlaku kyslíku na strukturu a vlastnosti Bi-2212

Obsah kyslíku má rozhodující vliv na vlastnosti Bi-2212 fáze v normálním i supravodivém stavu. Tepelné zpracování Bi-2212 polykrystalických vzorků za různých podmínek potvrzuje, že  $T_c$  závisí silně na obsahu kyslíku [8,9,10] a že zde existuje optimální obsah kyslíku odpovídající maximu  $T_c$  v systému. Bylo zjištěno maximum 91,4 K při tlaku  $p\text{O}_2 = 26,6$  kPa. Další vzestup tlaku kyslíku vede spíše k prudkému poklesu  $T_c$ . Je zřejmé, že krystaly přešly ze stavu nenasyceného do stavu přesycení kyslíkem.

Mřížkové konstanty se mění v závislosti na parciálním tlaku kyslíku v průběhu žhání [9]. Změny parametrů ve směrech os  $a$  a  $b$  jsou malé a nevykazují zřetelné závislosti na tlaku – obsah kyslíku má velice malý vliv na mikrostrukturu vrstev ve směru  $ab$ . Nicméně bylo

zjištěno, že parametry ve směru osy  $c$  se mění značně. To znamená, že strukturní modifikace je možná další faktor, který ovlivňuje  $T_c$ .

Reakce kyslíku se vzorkem probíhají více či méně za všech zkoumaných teplot i přes celou oblast tlaků. Přesto se dá říci, že škála „rozpuštěnosti“ kyslíku v Bi-2212 při teplotách menších než 800 °C je velice malá, avšak znatelně roste nad touto teplotou. Bylo objeveno, že nadstechiometrické atomy kyslíku při žhání ve vakuu unikají pryč z povrchových vrstev Bi-O. Rychlost kyslíkové difúze uvnitř monokrystalu je ale velice malá a to dokonce i při teplotách kolem 550 °C (kolem 1,2  $\mu\text{m}$  ve směru osy  $c$  po 200 hod. při 500 °C) [8]. Tyto výsledky indikují, že v tomto případě je kyslíková pohyblivost v krystalu příliš malá k vytvoření objemnější ztráty kyslíku. Pouze žhání při vyšších teplotách nad 700 °C způsobuje difúzi kyslíku z objemu vzorku k povrchu. Při vyšší teplotě kyslíkové atomy difundují ven z objemu hlavně z  $[\text{CuO}_2]$  a Sr-O vrstev a tvoří kyslíkový gradient, který přesto neovlivní stechiometrický obsah kyslíku v povrchových Bi-O vrstvách. Modifikace vzniklé při žhání ve vakuu lze zpět zvrátit žháním při vyšších teplotách (750 °C) v čistém kyslíku. Vzorek se pak dokonce zdá být více dopovaný kyslíkem, než na počátku.

Nedávno při použití TEM transmisní elektronové mikroskopie bylo objeveno, že Bi-2212 monokrystaly při ohřevu v UHV (ultra high vacuum) prodělávají při teplotě mezi 350 °C a 400 °C fázovou přeměnu z romboické do monoklinické krystalové struktury spojenou s (100) dvojčatěním. Tato fázová přeměna je spojená s tvořením kyslíkových vakancí v  $[\text{CuO}_2]$  vrstvách. Po sérii žhání monokrystalů ve vakuu je také patrný posun celého spektra vazebných energií směrem k vyšším hodnotám. Tento posun pravděpodobně vzniká kvůli změnám v chemickém potenciálu způsobených poklesem koncentrace děr. Bylo objeveno, že hustota děr na  $[\text{CuO}_2]$  vrstvu vzrůstá během žhání s parciálním tlakem kyslíku, zatímco je redukována při žhání ve vakuu. Přemísťování kyslíkových atomů tak redukuje koncentraci děr s následnou změnou chemického potenciálu. V sloučeninách založených na 3d kovových oxidech mohou navíc existovat dva druhy transportu náboje [8]. Jeden se může týkat kyslíkových atomů, které jsou nejbližší sousedé kovovému iontu (lokální přenos náboje) a druhý se týká více vzdálených atomů kyslíku (nelokální přenos náboje). Tento přenos náboje mezi Cu ionty a okolními kyslíkovými atomy obvykle závisí na počtu obklopujících kyslíkových atomů. Pokud je nějaký kyslíkový atom přemístěn z  $[\text{CuO}_2]$  vrstev, pak se pravděpodobnost přenosu náboje a Cu  $3d^{10}L^2$  konfigurace valenčních pářů značně sníží.

### **2.3.2.3 Vliv způsobu zpracování na konečné vlastnosti Bi-HTSC**

Při přípravě supravodičů založených na Bi je kromě metody práškové syntézy (slinování práškových prekurzorů) často použito metody přechlazení taveniny. Touto metodou se dá získat skelná fáze a po krystalizaci při žhání se této fázi říká: „HTS glass-ceramic“ [11].

Supravodivé spoje na hranicích zrn mezi supravodivými krystaly jsou u Bi-HTSC velice slabé, koexistence nesupravodivých fází jako je CuO a koncentrace iontů jako  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$  na hranicích zrn a různá orientace krystalů ještě více snižuje tuto slabou vazbu. To vede ke snižování  $T_c$  a zvolnění supravodivého přechodu. Z toho důvodu je nutné připravit sklo-keramické fáze o přesném složení. Výroba těchto skelných fází a jejich rekystalizace se stali jednou z prioritních drah výzkumu, protože nabízejí možnost výroby vláken supravodiče.

Bi-2212 supravodivá fáze má silnou tendenci formovat skelnou fázi při přechlazení taveniny. Formování skelné fáze obzvláště účinně usnadňuje adice  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a správný poměr oxidů stroncia a vápníku. Naopak pro formování skelné fáze není účinný vyšší obsah mědi ve výchozím složení. Tyto skla mají relativně vysoké dielektrické konstanty a docela vysokou

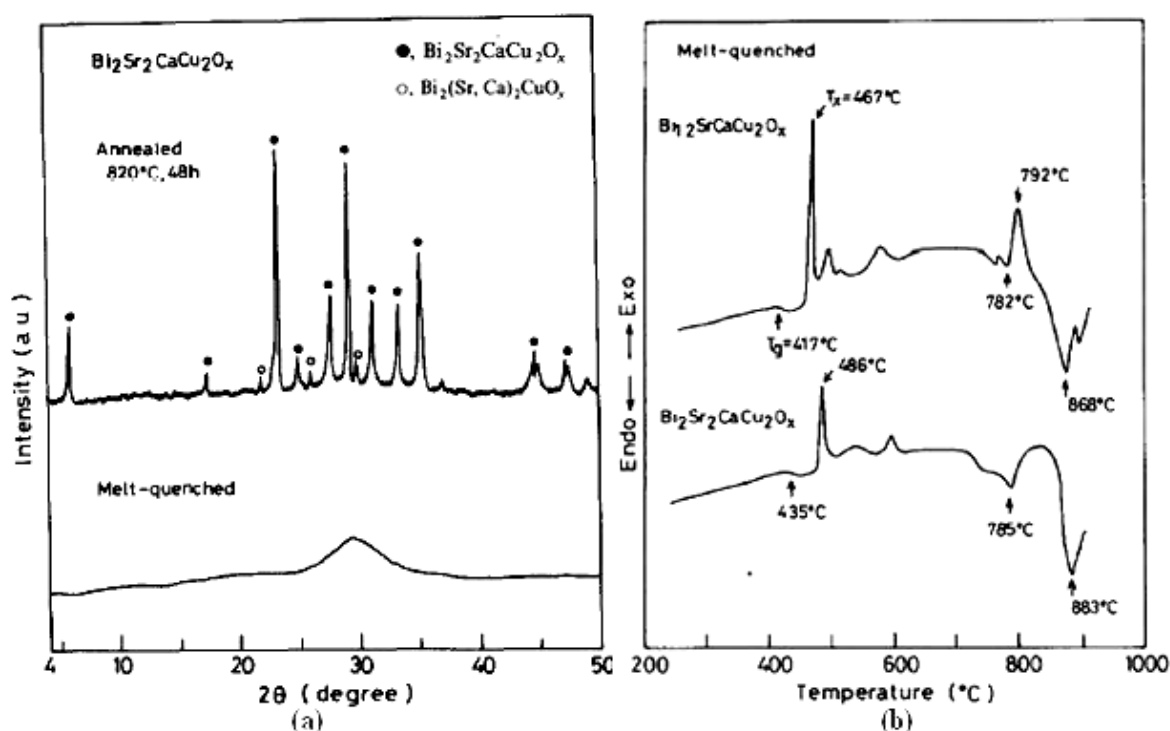
elektrickou vodivost. Díky tomu, že neobsahují žádné póry, (jsou to vysoko-hustotní materiály), jsou velmi tvrdé a mohou být produkovány metodou „sklo-keramickou“. Např. hustota tenkého filmu Bi-4334 se pohybuje kolem  $5,91 \text{ g.cm}^{-1}$ .

Tyto „skla“ nejsou supravodivá. Pro získání vysokého poměru supravodivé fáze se musí dále tepelně zpracovat. Skelné fáze připravené přechlazením při zpětném ohřevu kolem  $500^\circ\text{C}$  nejprve překrystalují ve fázi  $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_x$  a potom během žhání kolem  $800^\circ\text{C}$  se teprve tvoří supravodivá fáze Bi-2212. Na obr.2.15 je ukázána DTA křivka a XRD spektrum pro Bi-2212 skelnou fázi.

Je také zřejmé, že Bi-HTSC jsou citlivé na podmínky žhání a chlazení [11]. Například hodnota  $T_c$  klesá s rostoucí teplotou žhání z  $850^\circ\text{C}$  do  $870^\circ\text{C}$ , vzorky žhané delší dobu při teplotě blízko parciálního tání mají nižší hodnotu odporu normálního stavu a vykazují strmější pokles odporu v závislosti na teplotě, vzorky chlazené pomaleji mají nižší odpor normální fáze, ale ztrácí odpor při nižší teplotě. Z těchto výsledků plyne, že žhání vzorků blízko teploty parciálního tání je úspěšná cesta k zvýšení obsahu vysokoteplotní supravodivé fáze.

Skelnou fázi se složením Bi-2223 je velice těžké připravit. Avšak při parciální substituci olova za bismut v tomto systému se znatelně zvyšuje obsah této vysokoteplotní frakce. Toto pravidlo platí nejen pro tvoření monokrystalů Bi-2223 ze skelné fáze, ale i pro všechny ostatní způsoby přípravy a zpracování supravodičů založených na bismutu.

Ve snaze získat co nejčistší polykrystalické supravodivé fáze, vhodné pro aplikace, s vhodně uspořádanými krystaly a silnými vazbami mezi zrny pokračují výzkumy v této oblasti dodnes.



**Obr. 2.15** – (a) XRD spektra pro Bi-2212 skelnou fázi při pokojové teplotě a rekrystalizovanou fázi žháním 48 hod. při teplotě  $820^\circ\text{C}$ ; (b) DTA křivky ohřevu skelných fází  $\text{Bi}_{1.2}\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$  a Bi-2212. Rychlost ohřevu je  $10^\circ\text{C/min.}$ , teplota skelného přechodu  $T_g = 435^\circ\text{C}$  a krystalizace  $T_x = 486^\circ\text{C}$  [11].

## **2.4 Metody přípravy vysokoteplotních supravodičů**

### **2.4.1 Reakce v pevné fázi**

Nejvíce používaná metoda pro přípravu supravodivých materiálů je založena na reakci v pevné fázi mezi  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{CuO}$ , kdy výchozí surovina je připravována klasickou keramickou cestou opakovaného mletí a míšení. Kalcinace probíhá přibližně při  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Po kalcinaci se prášek obvykle znovu mele pro snížení velikosti částic. Po tvarování (lisováním za studena, litím nebo protlačováním) následuje slinování při  $850\text{ }^\circ\text{C}$  v atmosféře  $\text{O}_2$ .

### **2.4.2 Příprava tenké vrstvy keramického supravodiče**

Deponováním vrstvy supravodiče na substrát je možné připravit materiál s novými vlastnostmi, ve srovnání s objemovými vzorky, kterých lze dosáhnout jen jejich přípravou ve formě vrstev deponovaných na podložce. Substrát má na supravodivou vrstvu texturující vliv, což významně zlepšuje vlastnosti supravodiče.

Techniky přípravy tenkých vrstev se nejčastěji rozdělují podle způsobu jakým probíhá transport a depozice prekurzorů na povrchu substrátu. Při fyzikálních depozičních metodách se na podložku transportují jen složky (ve formě atomů, molekul a iontů resp. radikálů), které vytváří tenkou vrstvu. Všechny tyto metody se uskutečňují ve vakuu. Snížený tlak ulehčuje transport částic nanášené látky k podložce, protože se snižuje pravděpodobnost jejich kolize s molekulami atmosféry. Často je možné tenké vrstvy stejného složení připravit různými metodami, přičemž jejich vlastnosti mohou být modifikované v závislosti od požadované tloušťky a mikrostruktury vrstvy.

Nejznámějšími metodami přípravy tenkých vrstev je epitaxe molekulovým svazkem (MBE), depozice termickým odpařováním, laserová ablace a magnetronová depozice. Z chemických metod je nejznámější chemická depozice z par (CVD) a epitaxe z kapalně fáze (LPE).

### **2.4.3 Příprava silné vrstvy keramického supravodiče**

Síla těchto vrstev může dosahovat několik desítek mikrometrů. Silné vrstvy lze připravit například nanesením roztoku a nebo aerosolu prekurzoru na substrát a jeho následným tepelným rozkladem. Jednou z přípravy je deponování plazmový nástřikem, kdy se jemně rozptýlený prášek nastříkuje v oblouky plazmy na substrát. Dále lze na podložku nanášet i gely prekurzorů připravené sol–gel metodou. Při metodě spin coating se gel nanáší na rychle rotující podložku, kde se odstředivou silou rovnoměrně rozptýlí. Po vícenásobném opakování tohoto kroku a příslušném tepelném zpracování a žíhání vznikne požadovaná vrstva. Při metodě dip coating se substrát ponořený do gelu z něho pomalu definovanou rychlostí vytahuje. Vrstva gelu, která ulpěla na povrchu substrátu po příslušném tepelném zpracování vytvoří supravodivou fázi.

Na podložku je možné nanést i suspenzi jemného prášku v prchavém rozpouštědle a supravodivá vrstva vznikne po odpaření rozpouštědla a přežíhání. Tato metoda se označuje jako screen printing.

Hrubé vrstvy mají často polykrystalický charakter, ale vhodným tepelným zpracováním lze u nich v některých případech dosáhnout textury. Proudové hustoty v silných vrstvách nejsou příliš vysoké a nízká je i kritická hodnota magnetické indukce  $B_c$ , ale jejich předností je relativně jednoduchá technika přípravy.

#### 2.4.4 Sol–gel metoda přípravy supravodivé keramiky

Sol–gel metoda přípravy prekurzorů Bi-Sr-Ca-Cu-O vychází z roztoků obsahujících potřebné ionty kovů, kde se komponenty před syntézou promíchají na molekulární úrovni. Toto promíchávání, se ale nesmí narušit např. rekrytalizací při odpařování roztoků prekurzorů. V této metodě se využívá schopnosti různých látek, tvořit polymerní komplexy s kationty kovů buď přímo nebo po přidání vhodného komplexního činidla.

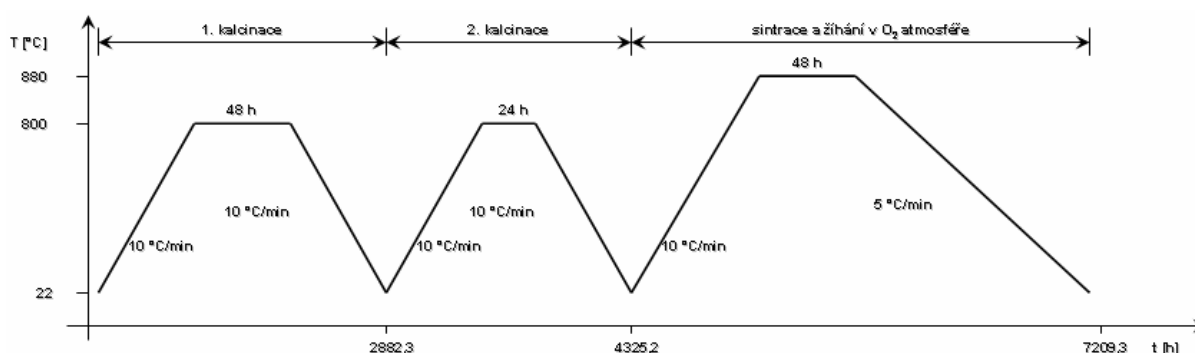
Jako výchozích látek při přípravě gelu se užívá nitrátů příslušných kovů  $\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , které vzniknou rozpuštěním příslušných oxidů a uhličitanů ve vodě a  $\text{HNO}_3$ . Následuje úprava pH roztokem  $\text{NH}_4\text{OH}$  na pH 7-8 a jejich smíchání s EDTA II ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ) v přesném pořadí a v požadovaném stechiometrickém poměru (1 : 2 : 1 : 2). Roztok je následně zahuštěn odpařováním při 80 °C za stálého míchání. Během tohoto procesu se stabilizují vznikající komplexy ( $\text{BiY}^+$ ,  $\text{SrY}^{2-}$ ,  $\text{CaY}^{2-}$  and  $\text{CuY}^{2-}$ ) a roztok přechází do modrého transparentního gelu. Takový produkt je kalcinován při 500 °C a 24 h vypalován při 850 °C v kyslíkové atmosféře [12].

### 3. EXPERIMENTLNÍ ČÁST

Vzorky vysokoteplotního supravodiče o složení odpovídající stechiometrii fáze Bi-2212, tj.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , byly připraveny klasickou keramickou technikou a sol – gel metodou. V obou případech byly jako výchozích složek použito oxidu vizmutitého ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; Lachema, p.a.), uhličitanu strontnatého ( $\text{SrCO}_3$ ; Lachema, p.a), uhličitanu vápenatého ( $\text{CaCO}_3$ ; Lachema, p.a.) a oxidu měďnatého ( $\text{CuO}$ ; Lachema, p.a).

#### 3.1. Příprava vzorku klasickou keramickou technikou

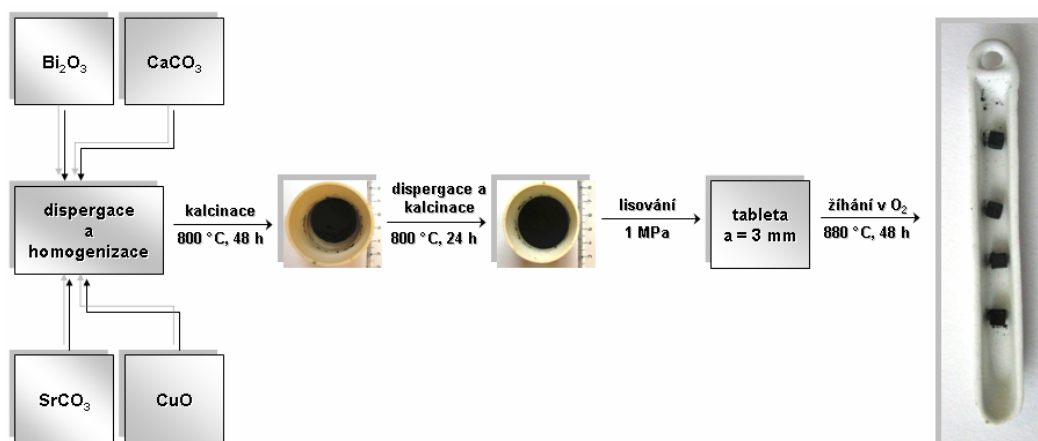
Ve shodě s technologií klasické keramiky se v daném případě jedná a o míšení a úpravu vstupních surovin, tvarování a v konečné fázi výpal, při kterém keramický materiál získá požadované vlastnosti. Po smísení výchozích látek -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{CuO}$  v molárním poměru 1:2:1:2 byla směs dispergována pomletím ve vibračním mlýnu (60 s). Tato operace zajistila i nezbytnou homogenizaci vstupní suroviny. Směs oxidů a uhličitánů byla následně dvakrát kalcinována v korundovém kelímku při teplotě 800 °C po dobu 48 a 24 h, aby bylo možné zajistit kompletní rozklad uhličitánů. Před opakovanou kalcinací a také po ní byla surovina znovu homogenizována krátkým pomletím na vibračním mlýnu (30 s). Tepelný režim pece v průběhu kalcinace je na *obr.3.1*.



**Obr.3.1** – Tepelný režim pece v průběhu kalcinace vstupní suroviny v neřízené pecní atmosféře a výpalu lisované tablety v kyslíkové atmosféře. Není zakresleno v měřítku.

Z takto upravené suroviny byla lisováním pod tlakem 1 MPa vytvarována testovací tělíska ve tvaru krychle o hraně 3 mm, která byla následně 48 h pálena při 880 °C v kyslíkové atmosféře o relativní tlaku kyslíku ( $p_{\text{O}_2}^*$ ) 1,021 v tepleném režimu podle *obr.3.1*. Tato hodnota  $p_{\text{O}_2}^*$  odpovídá přetlaku kyslíku 2,1 kPa. Celý postup přípravy vzorku klasickou keramickou technikou je shrnutý na *obr.3.2* a konstrukce pece vyrobené pro výpal vysokoteplotního supravodiče Bi2212 v kyslíkové atmosféře je popsána v oddílu 3.3.





**Obr.3.2** – Postup přípravy objemového vzorku HTS Bi2212 klasickou keramickou technikou.

### 3.2 Příprava vzorku sol – gel metodou

Sol – gel proces, který bývá v keramické literatuře řazený do skupiny netradičních postupů přípravy výchozích prášků [12], má oproti klasickým technikám některé výhody. Nejčastěji je zmiňována možnost ovlivnit a částečně také řídit vlastnosti produktu procesními podmínkami a také jeho vysoká čistota a homogenita. V této práci byla sol - gel metoda použita k přípravě gelu umožňujícího depozici vrstvy vysokoteplotního supravodiče Bi2212 na korundový substrát technikou odstředivého lití – „spin coating“ a syntézu prekursoru pro výpal objemových vzorků.

Prvním krokem sol – gel procesu je homogenizace výchozích složek v pravém roztoku v přítomnosti komplexotvorného činidla - kyselina etylendiamintetraoctová (Chelaton II, Lachema, p.a.). Navážky jednotlivých komponent, tj.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{CuO}$ , byly v poměru odpovídajícímu stechiometrii supravodivé fáze Bi2212 rozpuštěny pod reflexem v nadbytku koncentrované kyseliny dusičné. Roztoky dusičnanů Bi, Ca a Cu byly pomalu přility k míchané suspenzi Chelatonu s 1,1 přebytkem EDTA vůči počtu molů kationů. Roztok strontnaté soli byl přidán jako poslední až po úpravě pH na hodnotu  $\sim 9$ , tj. pH při kterém je jeho komplex s EDTA stabilní, provedené 25 % roztokem  $\text{NH}_3$ . V opačném případě dojde k vysrážení hydroxidu. Vznik stabilních komplexů umožňuje rozpouštění dalších podílů EDTA a suspenze přechází na pravý roztok modře zbarvený kationy  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

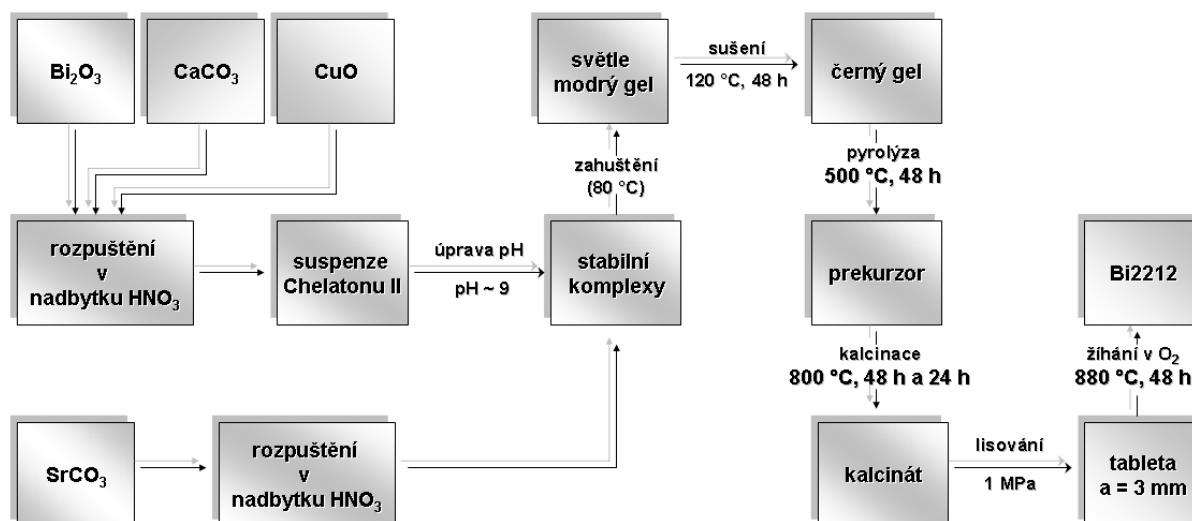
Odpařování disperzního prostředí při konstantní teplotě 80 °C vedlo ke gelaci, tj. přechodu volného disperzního systému (solu) na vázaný (gel), následkem rostoucí koncentrace solí rozpuštěných v intermicelární kapalině. Pokud se v průběhu zahušťování objevila sraženina, byla rozpuštěna přidávkou 25 % roztoku  $\text{NH}_3$ .

Pro depozici vrstvy byl použitý roztok po odpaření. Vrstva deponovaná na povrch korundového substrátu byla pyrolyzována při teplotě 800 °C. Při této teplotě byla také kalcinována sušina pro přípravu objemového vzorku. Tvarování kalcinátu lisováním a žihání vrstvy i objemového vzorku pobíhalo za stejných podmínek jako při přípravě HTS klasickou keramickou technikou (viz. oddíl 3.1). Celý postup přípravy je shrnutý na obr.3.3.

Při přípravě reaktivního prášku byl však systém zahušťován až dokud neproběhla gelace. Bledě modře zbarvený koagel byl poté na 48 h umístěn do elektrické sušárny vyhřáté na teplotu 120 °C. Následovalo rozvrstvení gelu v petriho misce, po kterém byl vzorek znovu

přesoušen (24 h, 120 °C). Během sušení se zabarvení gelu změnilo z bledě modrého na tmavě zelené.

Po sušení následovala pyrolýza gelového prekursoru při 500 °C po dobu 24 h. Vzorek byl po vychladnutí v exsikátoru rozetřený v třecí misce. Následná kalcinace a výpal proběhli shodně s přípravou objemového vzorku klasickou keramickou technikou (obr.3.3).



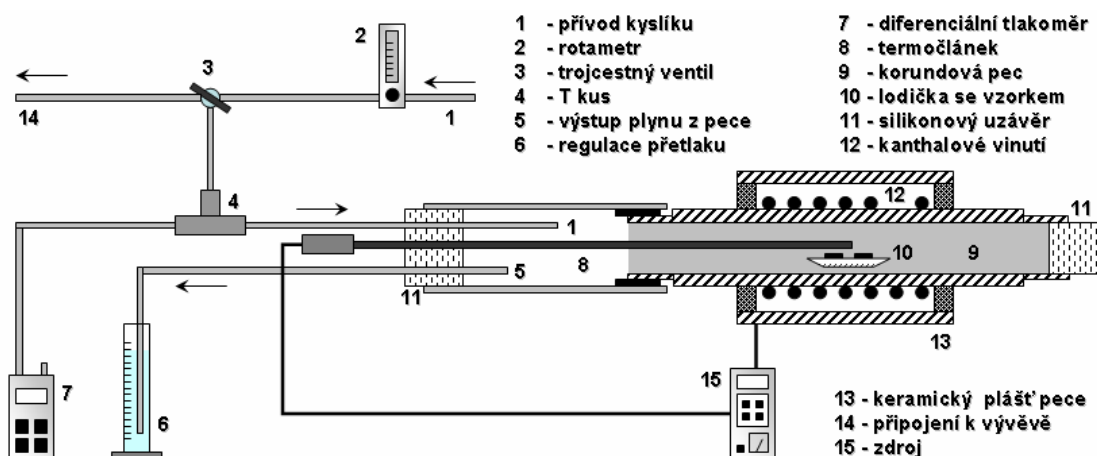
**Obr.3.3** – Postup přípravy HTS Bi2212 sol – gel metodou.

### 3.3. Konstrukce pece

Pro žhánění vzorku v atmosféře kyslíku byla sestavena trubková elektrická pec s kanthalovým vynutím. Těleso pece tvoří korundová trubka o délce 280 a světlosti 20 mm. Žárová zóna o délce 80 mm je vyhřívána 17 závity kanthalového vinutí ( $1,89 \Omega \cdot m^{-1}$ , průměr 1 mm) o celkové délce 1300 mm. Pec je izolována 10 mm silnou vrstvou čedičové vaty. Tato vystýlka je chráněna vnějším keramickým pláštěm s tloušťkou stěny 5 mm.

Ze předu je do pece přiváděn kyslík, jehož průtok je regulován rotametrem, který je součástí ventilu na tlakové láhvi. Tlak kyslíku je do jisté míry možné regulovat výškou vodního sloupce uzávěru, tj. tlaku který musí plyn na výstupu z pece překonávat. Po připojení vývěvy lze vzorek tepelně upravovat i za sníženého tlaku. Vsázka umístěná v siluminové lodičce je do pece vkládána ze zadní části, která je uzavřena silikonovou zátkou.

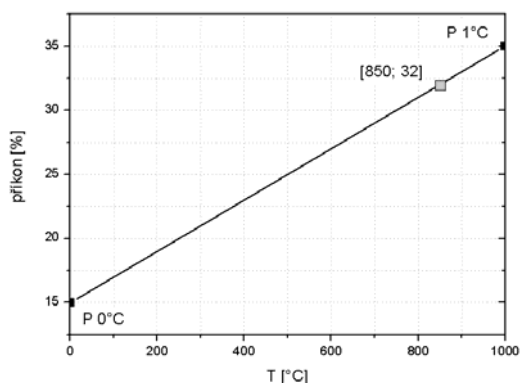
Teplota v peci je řízena regulátorem Clare 4.0 napojeným na Ni-Cr termočlánek jehož jímka zasahuje do středu vyhřívané zóny pece. K měření tlaku uvnitř pece je použitý diferenciální tlakoměr GMH 3180. Celé zařízení je schématicky znázorněno na obr.3.4.



**Obr.3.4** – Schéma pece pro žíhání HTS Bi2212 v O<sub>2</sub> atmosféře.

### 3.3.1 Omezení příkonu pece

Příkon elektrické odporové pece s kanthalovým vinutím byl nastavený parametry regulátoru P 0°C a P 1°C, které určují výkon při 0 a 1000 °C v rozmezí 0 – 250 % (při hodnotě nad 100 % se použije plného výkonu, tj. 100 %). Spojnice mezi parametry P 0°C a P 1°C udává maximální výkon spotřebiče pro každou teplotu, který je pro zadané hodnoty obou parametrů – 15 a 35 na obr.3.5.



**Obr.3.5** – Omezení příkonu elektrické pece na 32 % při teplotě 850 °C.

### 3.3.2 Určení PID konstant regulátoru

Po nastavení regulátoru na 850 °C, při které probíhalo žíhání HTS v kyslíkové atmosféře, oscilovala skutečná teplota v peci okolo této hodnoty. Ze stanované časové periody ( $t_{per} = 20$  s) maximální ( $T_{max} = 880$  °C) a minimální ( $T_{min} = 850$  °C) teploty při oscilaci byly vypočteny regulační parametry fázové regulace, která se používá pro teplotně závislé topné články, pro danou pec a teplotu ( $T = 850$  °C):

- $PE_{rio}$  – délka intervalu zásahu regulace (1 – 255, kde dílek odpovídá 0,08 s);

$$PE_{rio} = \frac{t_{per}}{4} = 5 \quad (3.1)$$

- $ProP$  – zesílení v regulaci (rozsah 1 – 255), kde 100 jednotek odpovídá šířce pásma ve kterém se výkon změnil z 0 na 100 %;

$$ProP = \frac{330}{T_{\max} - T_{\min}} = \underline{\underline{11}} \quad (3.2)$$

- Int – integrální čas v regulaci;

$$Int = \frac{6 \cdot t_{per}}{PErio} = \underline{\underline{24}} \quad (3.3)$$

- dEr – derivační čas v regulaci;

$$dEr = \frac{Int}{5} = \underline{\underline{4,8}} \quad (3.4)$$

- rAnGE – šířka regulačního pásma (1 – 255, kde dílek je 0,1 °C) pod kterým je výkon regulátoru maximální a nad pásmem je nulový.

$$rAnGE = 10 \cdot (T - T_{\max}) = \underline{\underline{300}} \quad (3.5)$$

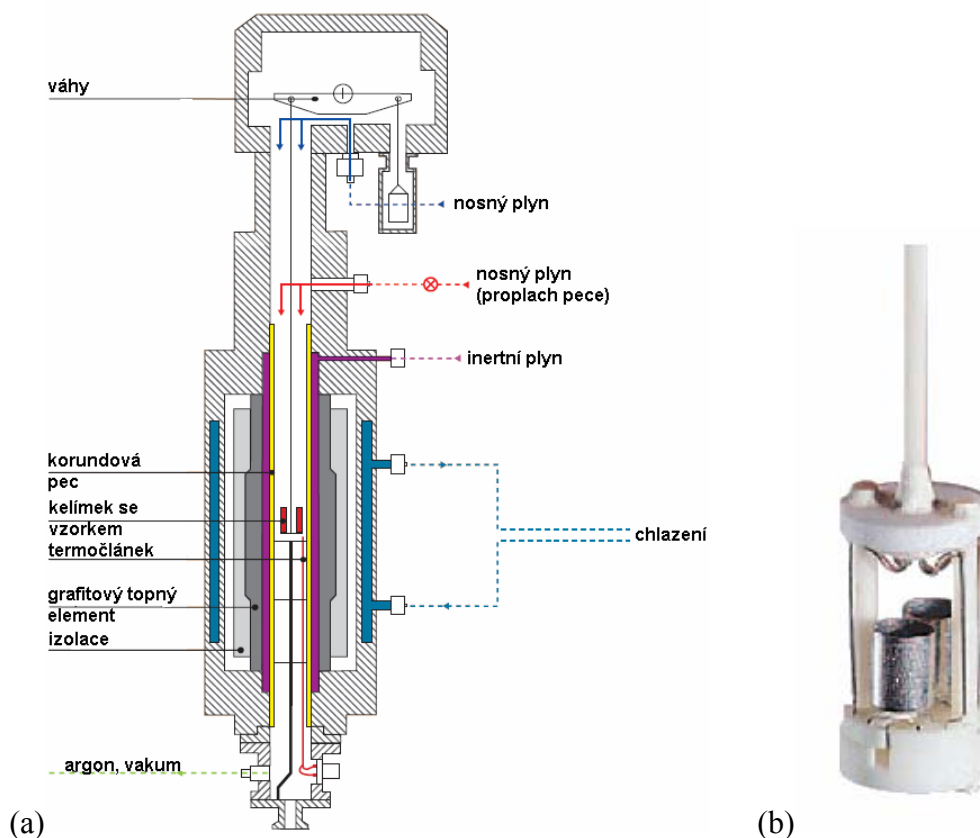
Vypočtená hodnota šířky regulačního pásma je vyšší než nastavitelný rozsah a proto byla zadána hodnota maximální, tj. 255. Po zadání vypočtených parametrů nepřesahovala oscilace teploty v peci kolem nastavené hodnoty 1 °C. Uvedená přesnost je pro účely syntézy dostatečná a proto již nebyly provedeny dodatečné korekce.

### 3.4 Analýza připravených vzorků

#### 3.4.1 Simultánní TG – DTA

Tepelně indukované procesy, které probíhají v kalcinovaném prekurzoru nebo páleném vzorku vysokoteplotního supravodiče byly sledovány termogravimetricky a diferenční termickou analýzou na TG-DTA analyzátoru SETARAM 92 – 16.

Zařízení umožňuje měření do teploty 1600 °C. Korundová pec je vyhřívána grafitovým topným elementem. Teplota uvnitř pece a rozdíl teploty mezi vzorkem a standardem ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) je registrovaný pomocí trojice termočlánků Pt/ Pt-Rh 10 %. Sváry termočlánků jsou uloženy v dutině kelímku. Hmotnostní změny vzorku registrují váhy, které jsou umístěny nad vzorkem. Schéma TG – DTA analyzátoru je na obr.3.6.

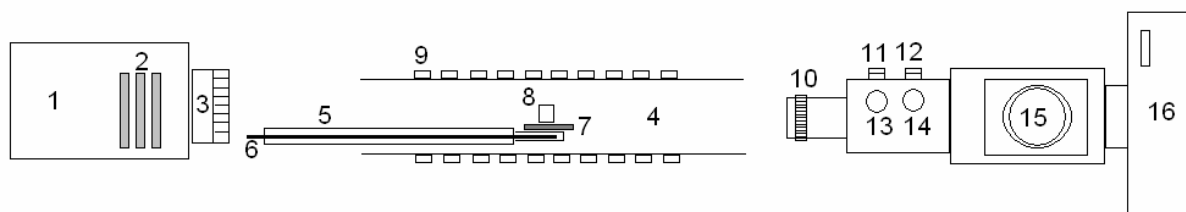


**Obr.3.6** – Simultánní TG – DTA analyzátor (a) vertikální držák vzorku, měřicí senzor a uložení kelímků (b).

Dle doporučení ICTA (International Confederacy for Thermal Analysis) bylo stanovení provedeno při rychlosti stoupání teploty  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Pecní prostor byl v průběhu analýzy proplachován argonem (průtok  $15\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Hmotnost vzorky navažované do korundového kelímku byla volena kolem 20 mg. Vzorky nebyly v kelímku utlačeny a nebyla u nich provedena úprava vlhkosti a granulometrie.

### 3.4.2 Žárová mikroskopie

Použitý žárový mikroskop Reichert typ 2A-P patří do skupiny horizontálních přístrojů s maximální pracovní teplotou  $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Zařízení se sestává ze tří hlavních částí (světelného zdroje, elektrické pícky, pozorovacího mikroskopu s digitálním fotoaparátem) upevněných stativovými držáky k optické lavici (obr.3.7).



**Obr.3.7** – Schéma žárového mikroskopu Leitz 2A-P; 1 – zdroj světla, 2 – filtry, 3 – optika zdroje, 4 – pec, 5 – držák vzorku (korund), 6 – termočlánek (Pt-Rh), 7 – podložka (korund), 8 – testovací tělísko,

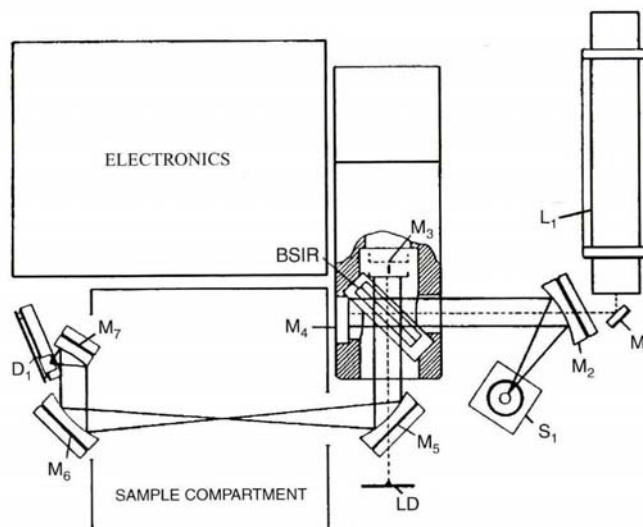
9 – vynutí pece (Pt-Rh), 10 – objektiv, 11 – změna objektivu, 12 – volba filtru, 13 – číslo použitého objektivu, 14 – barva filtru, 15 – okulár s předsádkovou lupou, 16 fotoaparát.

Ručním lisem bylo ze vzorku nebo pyrolyzovaného prekurzoru HTS Bi2212 vylisované (1 MPa) zkušební tělísko ve tvaru krychle o hraně 3 mm. Vzorek byl po přenesení na korundový substrát (5) umístěn do pece (4) žárového mikroskopu. Vyhřívání Pt-Rh vinutí pece mikroskopu bylo zahájeno nastavením 15 A na regulátoru. Tento proud byl po 15 minutách zvyšován s krokem 5 A až na 30 A. Po každém navýšení byla nastavená hodnota udržována konstantní po dobu 10 min. Po té byla na regulátoru nastavena hodnota 32 A, která byla udržována do konce experimentu. Odstavení mikroskopu proběhlo analogicky, pouze jednotlivé kroky byly za sebou řazeny v obráceném pořadí.

### 3.4.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací ve střední IR oblasti

FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) je metoda založená na měření absorpce elektromagnetického záření v oblasti vlnových délek 0,8-1000  $\mu\text{m}$  ( $12000\text{-}10\text{cm}^{-1}$ ). Vibrace a rotace molekul se řídí zákony kvantové fyziky, tedy i vibrační a rotační energie jsou kvantovány. Při změně vibračního stavu dochází i ke změně rotačního stavu, proto mluvíme o vibračně-rotačních spektrech. Pomocí IR spektroskopie ve střední oblasti ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) byl sledován průběh výpalu při tepelném zpracování vysokoteplotního supravodiče Bi2212.

Vzorky smíšený s předem vysušeným KBr ( $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 120 min) v hmotnostním poměru 1:100. Směs vzorku s KBr byla homogenizována rozetřením v achátové třecí misce a až do dalšího zpracování uchovávána v exsikátoru. K přípravě tablety bylo použito 100 mg směsi vzorku s KBr. Stejná navážka zajistí srovnatelnou tloušťku tablety lisované pod tlakem 40 kPa (20 s) s následným navýšením na 80 kPa. Tento tlak byl udržován 30 s. Tableta se před měřením přesuší při  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  (60 min) ve vakuové sušárně. Ze stejné navážky (100 mg) se připraví tableta použitá jako pozadí. Analýza v rozsahu vlnočtu ( $1/\lambda$ )  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  byla provedena s použitím FT-IR Analyzer Nicollet Impact 400. Od spektra byla odečtena základní čára (baseline) a některé absorpční pásy byly proloženy (fitovány) Gaussovou funkcí.



**Obr.3.8** – Schéma jednoduchého FT-IR spektrometru; *S1 zdroj, L1 plynový laser, M1 rovné zrcadlo, M2,5,6,7 parabolické zrcadlo, M3 pohyblivé zrcadlo interferometru, M4 pevné zrcadlo interferometru, BSIR dělič paprsku, D1 detektor.*

Schématické znázornění spektrometru je na obr.3.8 a jeho nastavení v průběhu stanovení je uvedeno v tab.1.

**Tab 3.1** – Použité nastavení spektrometru v průběhu měření

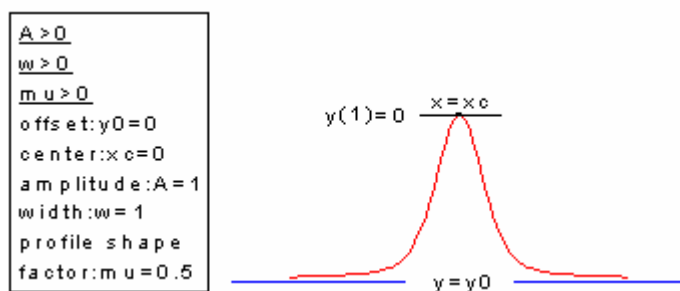
Parametr	Nastavení	Pozn.
Spectral range	4000 – 400 $\text{cm}^{-1}$	Rozsah vlnočtů měření.
Nuber of scan	128	Počet skenů v provedených v průběhu měření. Data těchto skenů jsou pak průmě-rována. Redukuje šum a usnadňuje rozli-šení slabších pásů.
Resolution	8	Určuje interval vlnočtu, v kterém lze rozlišit mezi dvěma píky. Vyšší hodnoty mohou zvyšovat šum.
Apodiaztion	Happ-Genzel	Typ apodizační funkce použité k potlačení postraních píků na přístrojové křivce. Je účinnější než trojúhelníková funkce, ale mírně redukuje rozlišení.
Zero filling	1 levels	Upravuje tvar spektrální křivky vložení jednoho bodu mezi naměřená data.
Final format	Absorbance	Jednotka osy proměnných.
Correction	none	Měřená data nejsou korigována.

### 3.4.4 Zpracování experimentálních dat

Experimentální FT-IR, TG a DTA data byly vyhlazovány a fitovány v programu OriginPro 7.5. Pro statistické zpracování experimentálních dat a výsledků byl použit program Statistica 8.0.

Některé pásy uhličitanového anionu by ve spektru pálené suroviny a prekursoru proloženy Voigtovou funkcí prvního typu (rov.3.6) pro sledování kinetiky rozkladu uhličitanů.

$$y = y_0 + A \left[ m_u \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} + (1 - m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} e^{-\frac{4 \ln 2}{w^2} (x - x_c)^2} \right] \quad (3.6)$$



**Obr.3.9** – Popis parametrů a křivka Voigtovy funkce



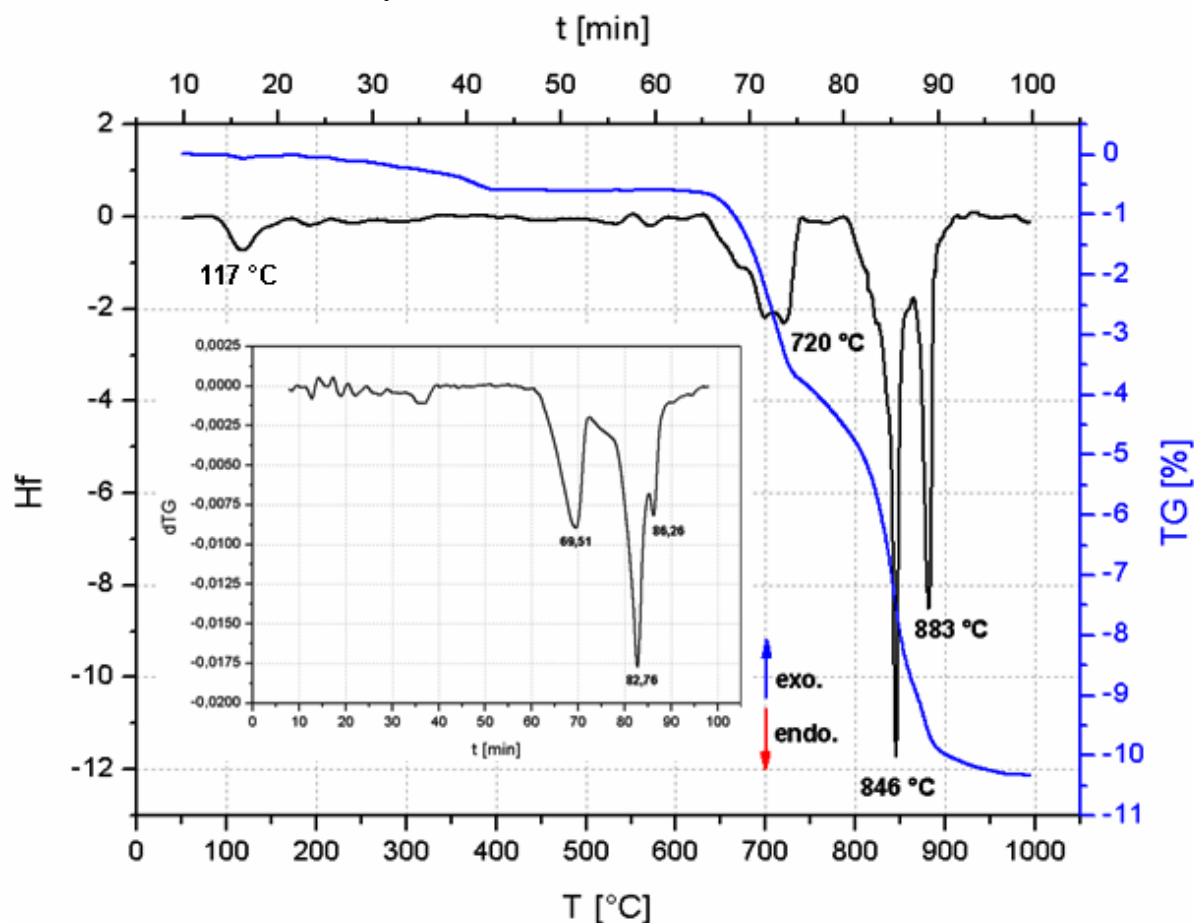
## 4. VÝSLEDKY A DISKUSE

Fyzikální a chemické procesy, ke kterým dochází v průběhu přípravy vysokoteplotního keramického supravodiče  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  byly sledovány kombinací metod termické analýzy (simultánní TG-DTA a žárové mikroskopie) a infračervené spektroskopie.

### 4.1 Simultánní TG-DTA

Při tepelném zpracování práškové suroviny Bi2212, která byla upravena klasickou keramickou technikou obnášející dispergování (mletím), míšení a homogenizaci vstupních surovin, lze v zásadě očekávat následující procesy:

- dehydrataci,
- tvorba nových fází tepelným rozkladem uhličitů,
- změny modifikace,
- reakce mezi složkami,
- tvorba taveniny.



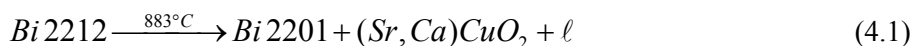
**Obr.4.1** – TG-DTA a dTG pálení HTS Bi2212 z homogenizované směsi uhličitů a oxidů při rychlosti ohřevu vzorku  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  v oxidační atmosféře.

Z termogramu na obr.4.1 je zřejmé, že děje realizované v rámci prvních čtyř bodů z tohoto výčtu proběhnou již při sušení a kalcinaci. Endoterm, kterému na křivce tepelného toku náleží teplota maxima ( $T_m$ ) 117 °C, odpovídá odpařování adsorbované a kapilární vlhkosti.

Na termogravimetrické křivce lze však pozorovat pokles hmotnosti vzorku o 0,6 % hmot. až do teploty 390 °C, který nelze jednoznačně přiřadit některému tepelně zabarvenému efektu na křivce DTA. Jednotlivé procesy lze lépe rozlišit na derivaci termogravimetrické křivky podle času. Píky, které se na DTG křivce nachází umožňují narozdíl od stupňů na TG lépe rozlišit jednotlivé procesy. Pík na DTG křivce je z matematického hlediska inflexním bodem, neboť je v něm splněna podmínka  $f'' = 0$  a  $f''' \neq 0$ , kde index „'“ označuje řád derivace. Funkce zde mění svůj průběh z konkávního na konvexní, jinak řečeno v tomto bodě probíhá daný proces maximální rychlostí, neboť za ním funkce svůj pokles zpomaluje.

Těchto bodů lze do teploty 400 °C na DTG křivce identifikovat celkem 6 při teplotě 127, 155, 190, 220, 280 a 370. Ne všechny z nich se však podařilo přiřadit. Kromě již zmiňovaného odpařování adsorbované a kapilární vlhkosti, které lze očekávat v rozmezí 100 až 170 °C, zde pravděpodobně dochází k dehydroxylaci a dekarbonataci uhličitan-hydroxidů mědi vytvořených na povrchu CuO.  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , který se rozkládá v teplotním intervalu 300 až 500 °C za současného úniku  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  na oxid měďnatý, náleží v termogramu široký endotermní pík s  $T_{\text{max}}$  370 °C. Ostatní tepelně zabarvené procesy do 400 °C pravděpodobně náleží polymorfním přeměnám substechiometrických forem oxidů Bi.

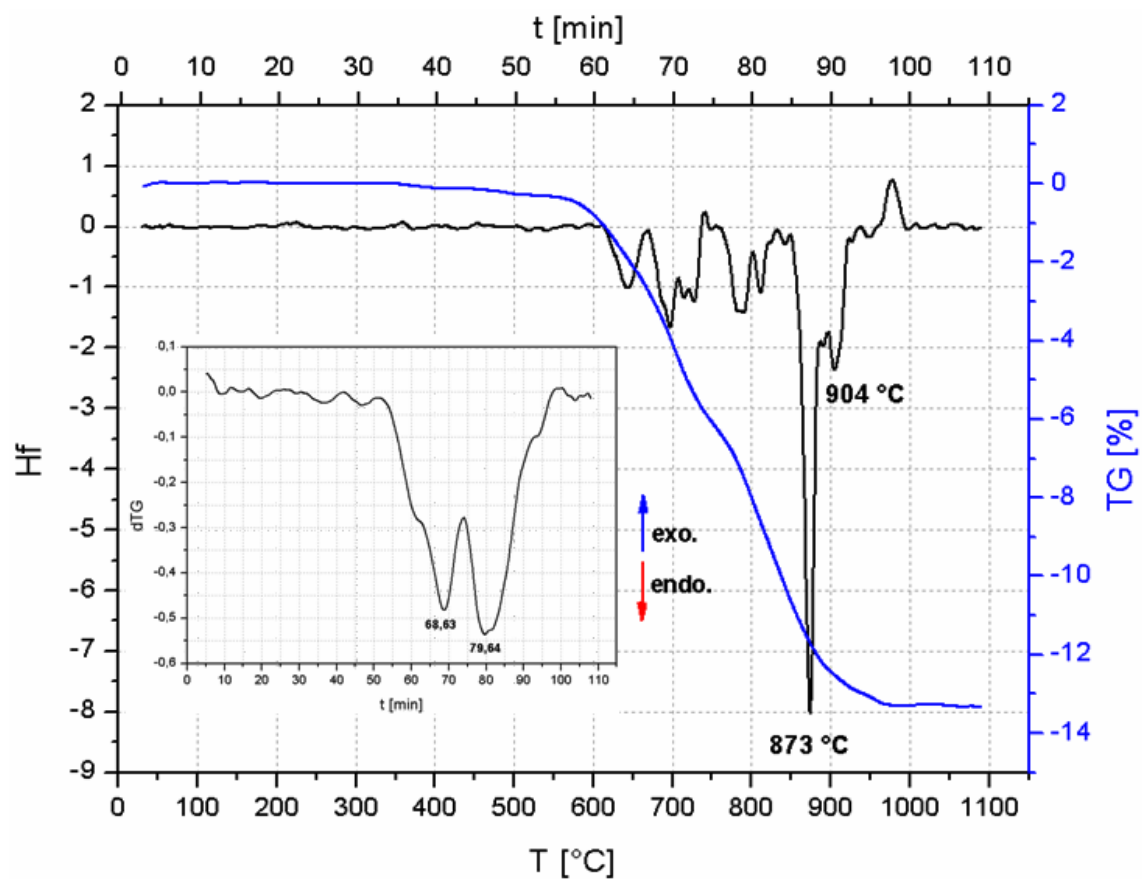
V intervalu teplot 400 až 600 °C nejsou na průběhu TG ani DTA křivky patrné žádné změny. Od 600 °C se hmotnost vzorku opět snižuje rozkladem uhličitanů za současné syntézy nových sloučenin. Z DTG plyne, že proces probíhá ve třech krocích. Reakcím v pevné fázi odpovídá na DTA endotermní pík s  $T_{\text{max}}$  720 °C. V této fázi se tvoří podvojný oxidu  $\text{xMO} \cdot \text{yBi}_2\text{O}_3$ , kde  $\text{M} = \text{Ca}$  a  $\text{Sr}$  a teprve od teploty 846 vzniká žádaná fáze Bi2212, která při teplotě 883 °C inkongruentně taje:



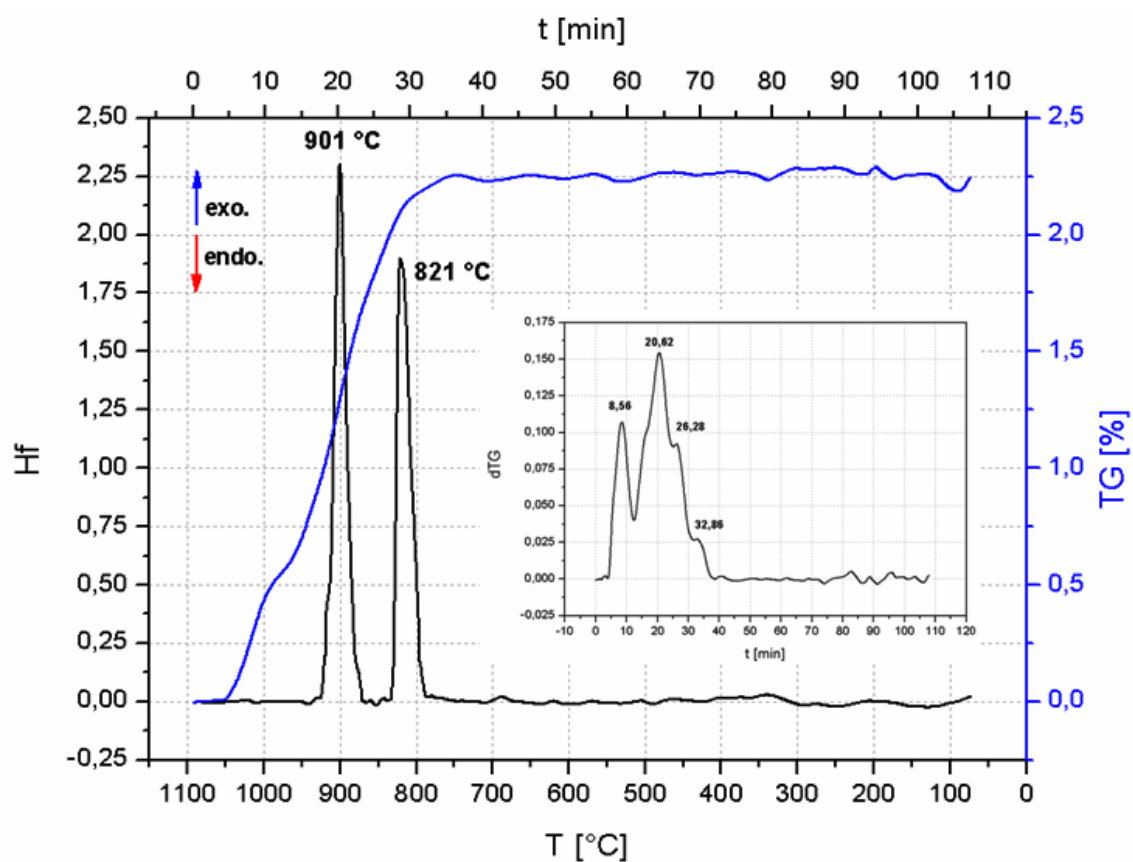
Z termogravimetrického experimentu plyne, že rozklad uhličitanu strontnatého probíhá při syntéze Bi2212 i nad peritektickou teplotou 883 °C.

Termogram páleného prekurzoru, který byl připraven kalcinací xerogelu při 500 °C, je na obr.4.2. Z průběhu křivky tepelného toku vyplývá, že Bi2212 vzniká při tepelné úpravě prekurzoru komplikovaným sledem endotermních reakcí. Termogravimetricky stanovený úbytek hmotnosti vzorku je pouze o 2,5 % nižší v porovnání s výpalem práškové suroviny uhličitanů a oxidů. Je tedy zřejmé, že pyrolýza komplexů kovů s EDTA vede k uhličitanům, které se při vyšších teplotách rozkládají analogicky práškové surovině.

S ohledem na použitou metodiku přípravy prekurzoru lze očekávat jemně disperzní produkt. Vzorek bude s ohledem na mezifázovou Gibbsovu energii mnohem ochotněji reagovat a lépe přenášet teplo vedením, které představuje i za těchto teplot, kdy je dominantním mechanismem přenosu tepla záření (radiace), nezanedbatelný podíl. To se projeví rozdělením širokého píku při 720 a 846 °C (obr.4.1) v sérii ostrých poměrně endotermů (obr.4.2).



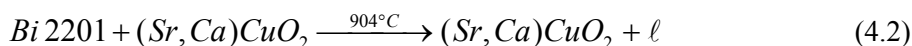
(a)



(b)

**Obr.4.2** – TG-DTA a dTG páleného prekurzoru Bi2212 při rychlosti ohřevu (a) a chlazení vzorku (b)  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  v oxidační atmosféře.

Při teplotě 873 a 904 se nachází peritektikum a eutektikum pseudobinárního systému  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x - \text{CaCuO}_2$  (obr.2.13), ve kterých probíhá inkongruentní tání podle rov.4.1 a 4.2.



Na termogramu chladnoucí taveniny (obr.4.2) se nachází dvojice exotermních píků krystalizace Bi2201 při 901 a 821 °C za současného přírůstku hmotnosti vzorku o 2,25 % oxidací (nadstechiometrický obsah kyslíku). Zatímco hystereze je v prvním případě zanedbatelná (pouze 3 °C), Bi2212 se objevuje až při teplotě o 48 °C nižší. Nutnost takového přechlazení v heterogenním systému, v kterém se již nachází pevná fáze (Bi2201) umožňující heterogenní mechanismus nukleace, ukazuje na malou rychlost nukleace Bi2212.

## 4.2 Infračervená spektroskopie práškové suroviny

Procesy a strukturní změny probíhající při syntéze vysokoteplotního keramického supravodiče Bi2212 ze suroviny zpracované metodami klasické keramické technologie, byly v rozsahu vlnočtu 4000 až 400  $\text{cm}^{-1}$  sledovány metodou infračervené spektroskopie (FT-IR). Analyzovány byly vzorky vystavené působení teploty 500, 600, 700, 750, 800 a 850 °C. Spektrogramy pořízené při těchto teplotách jsou na obr.4.3.

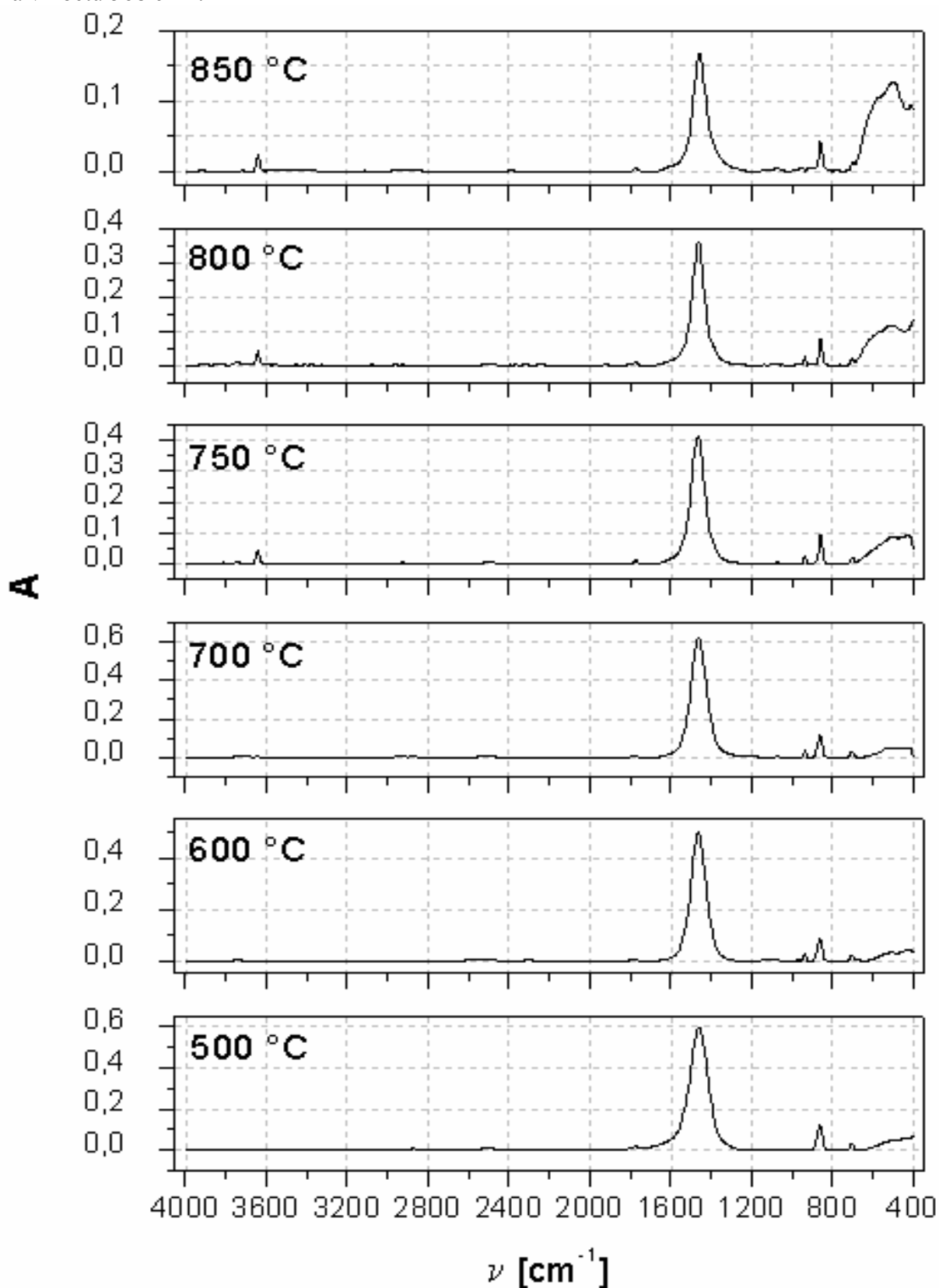
V kapitole popisující termickou analýzu (oddíl 4.1) bylo konstatováno, že syntéza HTS je spojena a nebo probíhá přes rozklad uhličitánů, který se významně projevil na průběhu DTA a ještě více TG křivky. Také v infračervené spektroskopii se chování uhličitánů projevuje na tvaru spektra velmi významně, neboť za nižších teplot jsou v IR aktivní fundamentální frekvence planárního anionu  $\text{CO}_3^{2-}$  často dobře rozlišitelné narozdíl od oxidu měďnatého a bizmutitého. Přítomnost těchto oxidů se ve spektru projeví téměř kontinuálně při vlnočtech pod 600  $\text{cm}^{-1}$ . Pásky, které se v této oblasti nachází nelze často jednoznačně interpretovat. Pro usnadnění přiřazení spektrálních pásků byla přeměřena IR spektra čistých látek. Spektrogramy oxidu bizmutitého, uhličitánu strontnatého, uhličitánu vápenatého a oxidu měďnatého, které byly v této práci použity jsou na obr.4.5 až 4.8.

V infračerveném spektru vzorku pálené suroviny odebraného při 550 °C se nachází všechny čtyři  $\nu_{1-4}$  fundamentální frekvence  $\text{CO}_3^{2-}$  anionu. Plně symetrická valenční vibrace  $\nu_1$ , která není u kalcitu IR aktivní se ve spektru  $\text{SrCO}_3$  a tedy i suroviny objevuje s maximem absorpce při vlnočtu 1070  $\text{cm}^{-1}$ . Nejintenzivněji se ve spektru projevuje pás degenerované valenční vibrace  $\nu_3$  při 1472  $\text{cm}^{-1}$ .

Počet pásků ve spektru je vyšší než počet fundamentálních frekvencí  $\text{CO}_3^{2-}$  anionu se symetrií  $D_{3h}$  v důsledku štěpení degenerovaných módů  $\nu_3$  a  $\nu_3$ , ke kterému dochází při interakci vlastních vibrací s kmity krystalové mřížky nebo interakce kationu s anionem. Tyto interakce snižují symetrii anionu a počet pásků ve spektru je vyšší. V ideálním případě se objevuje 6 fundamentálních frekvencí. Tento počet je dále zvyšován kombinacími pásky  $\nu_1 + \nu_3$  (2508  $\text{cm}^{-1}$ ) a  $\nu_1 + \nu_4$  (1769 – 1790  $\text{cm}^{-1}$ ) a overtonem  $2\nu_3$  při vlnočtu 2869  $\text{cm}^{-1}$ .

Při pálení práškové suroviny se tvoří kalcit při 750 °C, který po ochlazení reaguje se vzdušnou vlhkostí na  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (portlandit) jehož přítomnost se ve spektru projeví charakteristickou valenční vibrací O-H v hydroxylové skupině při vlnočtu 3643  $\text{cm}^{-1}$ . Smíšené

oxidy, které vznikají reakcí CaO, SrO a Cu s  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se projeví růstem absorpce pásu na vlnětu  $568\text{ cm}^{-1}$ .



**Obr.4.3** – Infračervené spektrum pořízené ze vzorku práškové suroviny pálené s rychlostí růstu teploty  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  v normální pecní atmosféře.

Přehled a přiřazení pásů identifikovaných ve vzorku pálené suroviny pro přípravu Bi2212 je uveden v *tab.4.1*. Pro interpretaci spekter byla použita data uvedená v literatuře [13,14,15,16,17].

**Tab.4.1 – Interpretace spektra pálené suroviny Bi2212**

vlnočet [cm <sup>-1</sup> ]	vazba /mód	sloučenina	komentář
3744	O-H/ $\nu_1$	H <sub>2</sub> O/ Ca(OH) <sub>2</sub>	Nedegenerovaný valenční kmit O-H vazby v chemisorbovaných molekulách vody nebo metastabilní hydroxylované formě CaO.
3643	O-H/ $\nu_1$	Ca(OH) <sub>2</sub>	Nedegenerovaný valenční kmit O-H vazby portlanditu symetrický vzhledem k otočení kolem n-četné osy rotace a zrcadlení ve vertikální rovině.
2934	C-H/ $\nu_{as}$	---	Organické nečistoty, asymetrická valenční vibrace v –CH <sub>3</sub> skupině.
2869	2 $\nu_3$	CaCO <sub>3</sub> / SrCO <sub>3</sub>	Overton odpovídající dvojnásobku fundamentální vibrace $\nu_3$ . Může se však také jednat o symetrický stretching C-H vazby v organické nečistotě.
2508	$\nu_1 + \nu_3$	CaCO <sub>3</sub> / SrCO <sub>3</sub>	Kombinační pás.
1790	$\nu_1 + \nu_4$	CaCO <sub>3</sub>	Kombinační pás.
1769	$\nu_1 + \nu_4$	SrCO <sub>3</sub>	Kombinační pás.
1462	C-O/ $\nu_3$	SrCO <sub>3</sub>	Dvojnásobně degenerovaná vibrace symetrická vzhledem k zrcadlení v horizontální rovině.
1070	C-O/ $\nu_1$	SrCO <sub>3</sub>	Nedegenerovaný kmit symetrický vzhledem k otočení kolem n-četné osy rotace a zrcadlení ve vertikální i horizontální rovině.
936		CaCO <sub>3</sub>	Split původně degenerovaného módu, který je důsledkem interakcí vlastních vibrací s kmity krystalové mřížky.
858	C-O/ $\nu_2$	CaCO <sub>3</sub> / SrCO <sub>3</sub>	Nedegenerovaná vibrace, symetrická vzhledem k otočení kolem n-četné osy rotace a asymetrická vzhledem k zrcadlení v horizontální rovině.
704	C-O/ $\nu_4$	CaCO <sub>3</sub> / SrCO <sub>3</sub>	Dvojnásobně degenerovaná vibrace symetrická vzhledem k zrcadlení v horizontální rovině.
568	Bi-O-MO/ Cu-O	xMO·yBi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / CuO	Spektrální pás valenční vibrace Bi-O-MO můstku v podvojném oxidu (MO = Ca, Sr, Cu) nebo Cu-O vazby v CuO.
501	Cu-O	CuO	Valenční vibrace podél směru [-202]
430	Cu-O/ Bi-O	CuO, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Valenční vibrace podél směru [202] nebo valenční mód Bi-O vazby.

Fundamentální frekvence nejintenzivnějšího módu  $\nu_3$  anionu  $\text{CO}_3^{2-}$  byla proložena Voigtovou funkcí prvního typu, aby bylo možné vyhodnotit mechanismus a kinetiku rozkladného procesu. Parametry fitovací funkce jsou uvedeny v *tab.4.2*.

**Tab.4.2** – Proložení absorpčního pásu Voigtovou funkcí 1. typu

T [°C]	$\nu_{\text{max}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	A	w	mu	vz. : KBr	m <sub>t</sub> [mg]
500	1462,02	81,52	104,85	0,569	1 : 100	92,9
600 *	1463,58	58,90	89,02	0,565		124,0
700	1462,26	73,13	90,06	0,552		97,0
750	1466,37	48,31	79,97	0,772		68,3
800	1464,19	37,76	70,66	0,850		68,6
850	1457,22	19,95	77,46	0,918		63,1
<b>D **</b>	0,0314	<b>0,8135</b>	<b>0,8824</b>	0,6928	---	---

\* Odlehlá hodnota, není zahrnuta do výpočtu D.

\*\* Případy statisticky významné korelace parametru funkce na teplotě jsou zvýrazněny tučným písmem.

Z tabulky 4.2 je zřejmé, že amplituda a pološířka pásu fundamentální frekvence  $\nu_3$  anionu  $\text{CO}_3^{2-}$  je nepřímo úměrná teplotě. Parametr mu není podle hodnoty koeficientu determinace ( $D = R^2$ , kde R je korelační koeficient) lineární funkcí teploty. Nicméně se s teplotou jeho hodnota obecně zvyšuje, z čehož lze vyvodit závěr, že tvar píku se s rostoucí teplotou přibližuje tvaru odpovídajícímu Lorentzově funkci. Tento parametr dále vykazuje významnou negativní korelaci na amplitudě.

Plocha pásu (I) získaná integrací Voigtovou funkcí proloženého píku byla podělena hmotností navážky použité k přípravě tablety. Z takto získané hodnoty praktické intenzity ( $I_{\text{prakt}}$ ) byl vyhodnocen stupeň konverze (y) použitý k určení řídicího mechanismu rozkladu uhličitánů v surovině, celkové aktivační energie zahrnující nukleaci a růst nové fáze ( $E_A$ ) a také frekvenčního faktoru (A).

**Tab.4.3** – Stanovení celkové aktivační energie a frekvenčního faktoru rozkladu uhličitánu.

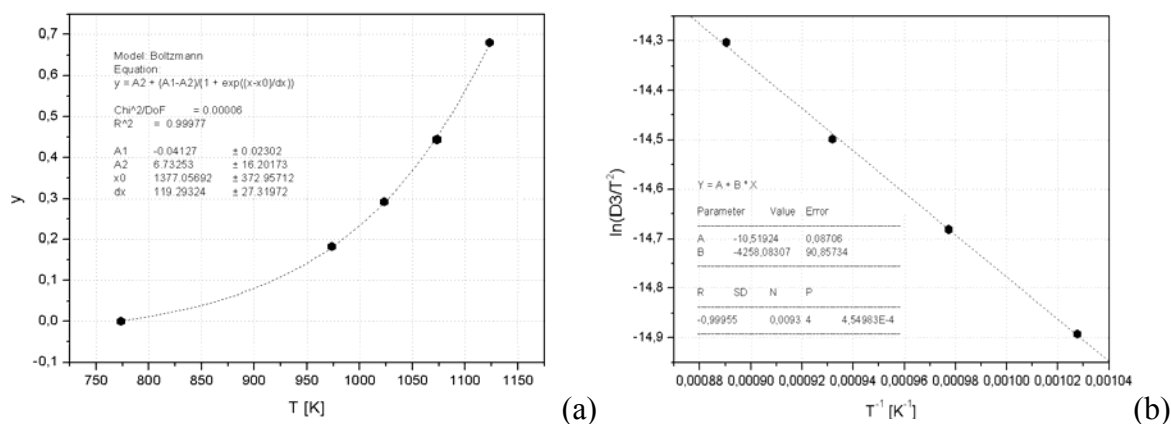
T [°C]	I	D	$I_{\text{prakt}}$	$I_{\text{rel}}$	y	$E_A$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
500	76,31	0,988	821,42	1	0	35,4
600 *	49,64	0,998	400,32	0,487	0,513	
700	65,07	0,998	670,82	0,817	0,183	A [s <sup>-1</sup> ]
750	39,68	0,998	580,97	0,707	0,293	
800	31,32	0,998	456,56	0,556	0,444	1,15
850	16,50	0,994	261,49	0,318	0,682	

\* Odlehlé stanovení

Závislost stupně konverze na teplotě, která s velkou přesností vyhovuje sigmoidní funkci, je na *obr.4.4(a)*. Aktivační energie a předexponenciální faktor byly určeny graficky z logaritmického tvaru *rov.4.3*.

$$\frac{g(y)}{T^2} = \frac{AR}{\Theta E} - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (4.3)$$

Směrnice přímky získaná vynesemím  $\ln [g(y)/T^2]$  oproti reciproké teplotě ( $T^{-1}$ ) odpovídá hodnotě  $-E_A/R$  a úsek, který závislost na ose y je  $\ln [AR/\Theta E_A]$ , kde  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $\Theta$  je rychlost ohřevu vzorku ( $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Výčet možných tvarů funkce  $g(y)$ , který odpovídá předpokládanému řídicímu ději procesu, je uveden v publikaci [18].

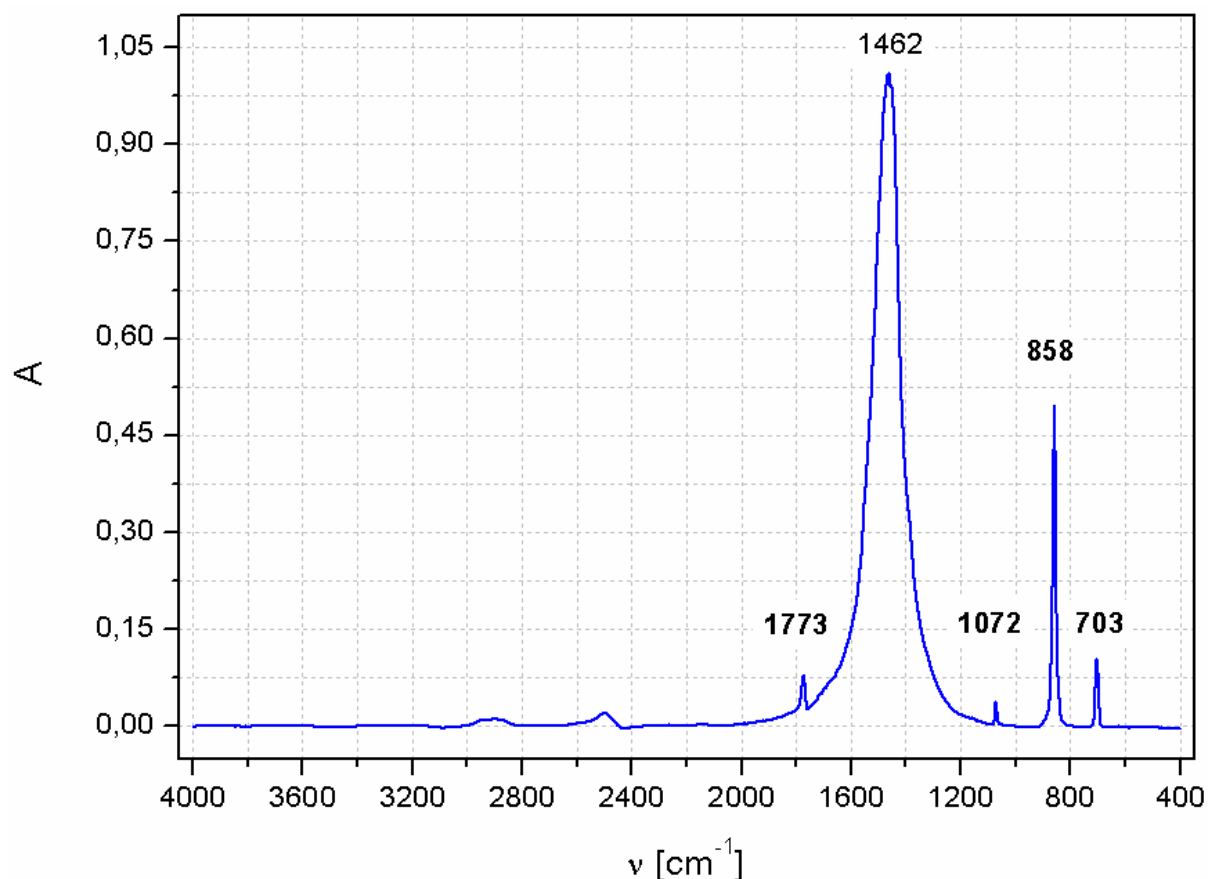


**Obr.4.4** – Závislost stupně konverze ( $y$ ) na teplotě proložená sigmoidní funkcí (a) a stanovení celkové aktivační energie rozkladu uhličitánu (b).

Pro hodnoty  $y$  v intervalu 25 až 75 % by závislost  $\ln [g(y)/T^2]$  na  $T^{-1}$  měla být lineární. Pokud není přímková je třeba zkusit mechanismus odpovídající jinému řídicímu ději. Přímka s hodnotou koeficientu determinace rovném 1 byla získána pro mechanismus D3, tj. ději řízenému tří-rozměrnou difúzí. Stanovená hodnota  $E_A$  a  $A$  je uvedena v tab.4.3.

Infračervené spektrum uhličitánu strontnatého a vápenatého, které bylo pořízeno za účelem usnadnění identifikace pásů ve spektru tepelně upravované suroviny je na obr.4.5 a obr.4.6. Přehled a přiřazení pásů, které se objevují ve spektru použitých uhličitánů je uveden v tab.4.4.



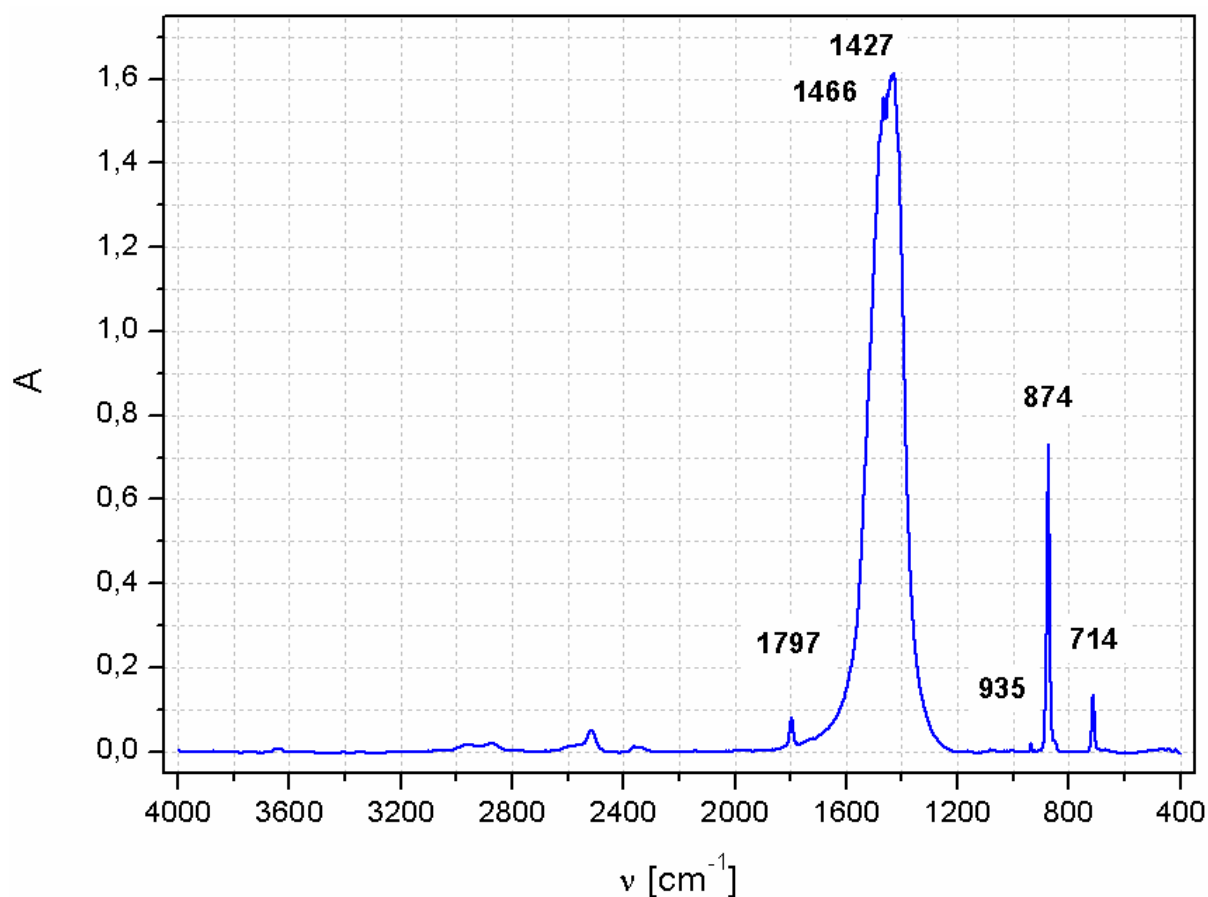


**Obr.4.5** – Infračervené spektrum  $\text{SrCO}_3$  ve směsi KBr v poměru 1 : 100.

**Tab.4.4** – Interpretace spektra  $\text{SrCO}_3$  a  $\text{CaCO}_3$

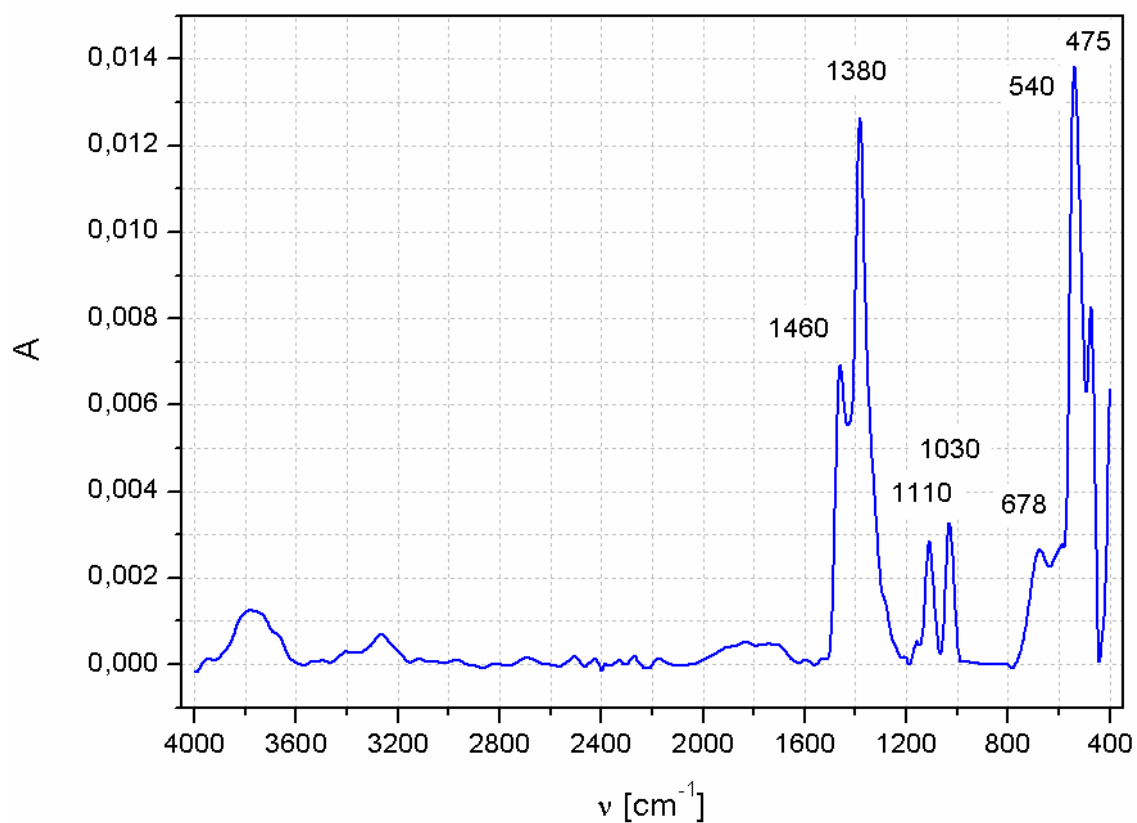
mód vibrace	symetrie	$\text{SrCO}_3$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\text{CaCO}_3$ [cm <sup>-1</sup> ]
$2\nu_3$	overtone	2890	2870
$\nu_1 + \nu_3$	kombinační frekvence	2500	2518
$\nu_1 + \nu_4$	kombinační frekvence	1773	1797
$\nu_3$	$E'$	1462	1466, 1427
$\nu_1$	$A'_1$	1072	neaktivní
$\nu_2$	$A''_2$	858	935, 874
$\nu_4$	$E'$	703	914

V infračerveném spektru  $\text{SrCO}_3$  (strontnatitu), který má strukturu aragonitu, se na rozdíl od kalcitu projevuje fundamentální frekvence  $\nu_1$ . Ve spektru kalcitu (*obr.4.6*) je zrušen původně degenerovaný stav frekvencí  $\nu_3$  a  $\nu_4$  v důsledku výše diskutovaných interakcí. Kromě overtonu a dvou kombinačních pásů tak spektrum obsahuje dalších 5 pásů.

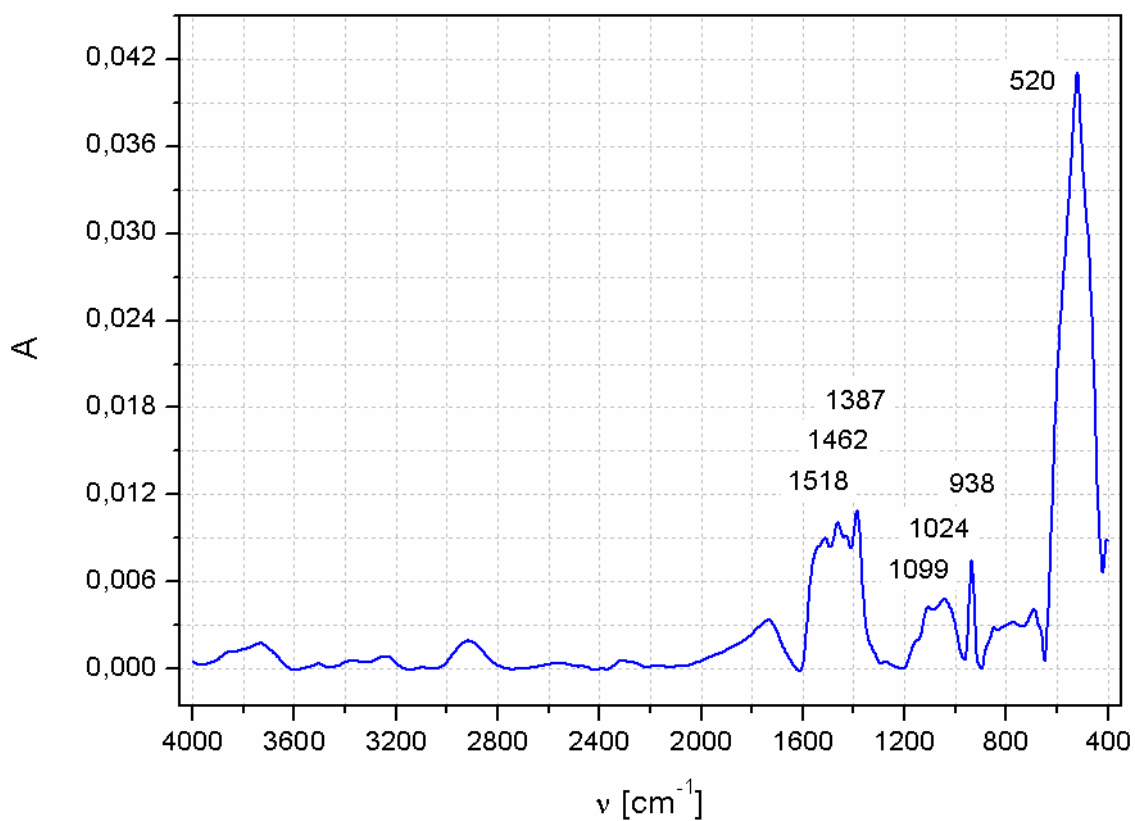


**Obr.4.6** – Infračervené spektrum  $\text{SrCO}_3$  ve směsi KBr v poměru 1 : 100.

Infračervené spektrum oxidu bizmutitého a mědnatého, které bylo pořízeno za účelem usnadnění identifikace pásů ve spektru tepelně upravované suroviny je na *obr.4.7* a *obr.4.8*. Charakteristické pásy valenčních vibrací Bi-O a Cu-O vazby mají maxim absorpce na vlnočtu 540, 475 a 520  $\text{cm}^{-1}$ . Ostatní píky náleží příměsím.



**Obr.4.7** – Infračervené spektrum  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ve směsi KBr v poměru 1 : 100.



**Obr.4.8** – Infračervené spektrum  $\text{CuO}$  ve směsi KBr v poměru 1 : 100.

### 4.3 Infračervená spektroskopie prekurzoru

Změny v infračerveném spektru, které nastávají při pálení prekurzoru Bi2212 jsou na *obr.4.9*. Ve shodě s výpalem práškové suroviny se na tvaru spektra nejzřetelněji projeví rozklad uhličitánů, tj. úbytek absorpčních pásů fundamentální frekvence  $\nu_3$  a  $\nu_2$ . V tomto případě je reakce při teplotě 850 °C již ukončena.

Parametry Voigtovy funkce, kterou byl proložený analyticky nejvýznamnější pás  $\nu_3$  anionu  $\text{CO}_3^{2-}$ , jsou uvedeny v *tab.4.5*. Tabulka dále obsahuje hodnoty koeficientu determinace vystihující stupeň korelace těchto parametrů na teplotě. Z výsledků jednorozměrné analýzy vyplívá, že vlnčet maxima absorpce a pološířka píku je nepřímě úměrná teplotě. Vlnčet maxima absorpce je dále přímo úměrný pološířce pásu ( $r = 0,9781$ ). Amplituda nemá významnou korelaci na teplotě, ale je nepřímě úměrná parametru  $\mu$  ( $r = -0,9987$ ).

**Tab.4.5** – Proložení absorpčního pásu Voigtovou funkcí 1. typu.

T [°C]	$\nu_{\text{max}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	A	w	$\mu$	vz. : KBr	$m_t$ [mg]
500	1464,82	35,79	81,90	0,4194	1 : 100	0,0999
600 *	1466,01	40,45	81,44	0,3911		0,0914
700 *	1461,65	33,20	68,83	0,4262		0,1356
750	1458,37	20,32	62,83	0,5544		0,1259
800	1457,84	1,11	62,00	0,7194		0,1114
850	---	---	---	---		0,1271
<b>D **</b>	<b>0,9234</b>	0,6144	<b>0,9825</b>	0,5793	---	---

\* Odlehlá hodnota, není zahrnuta do výpočtu D.

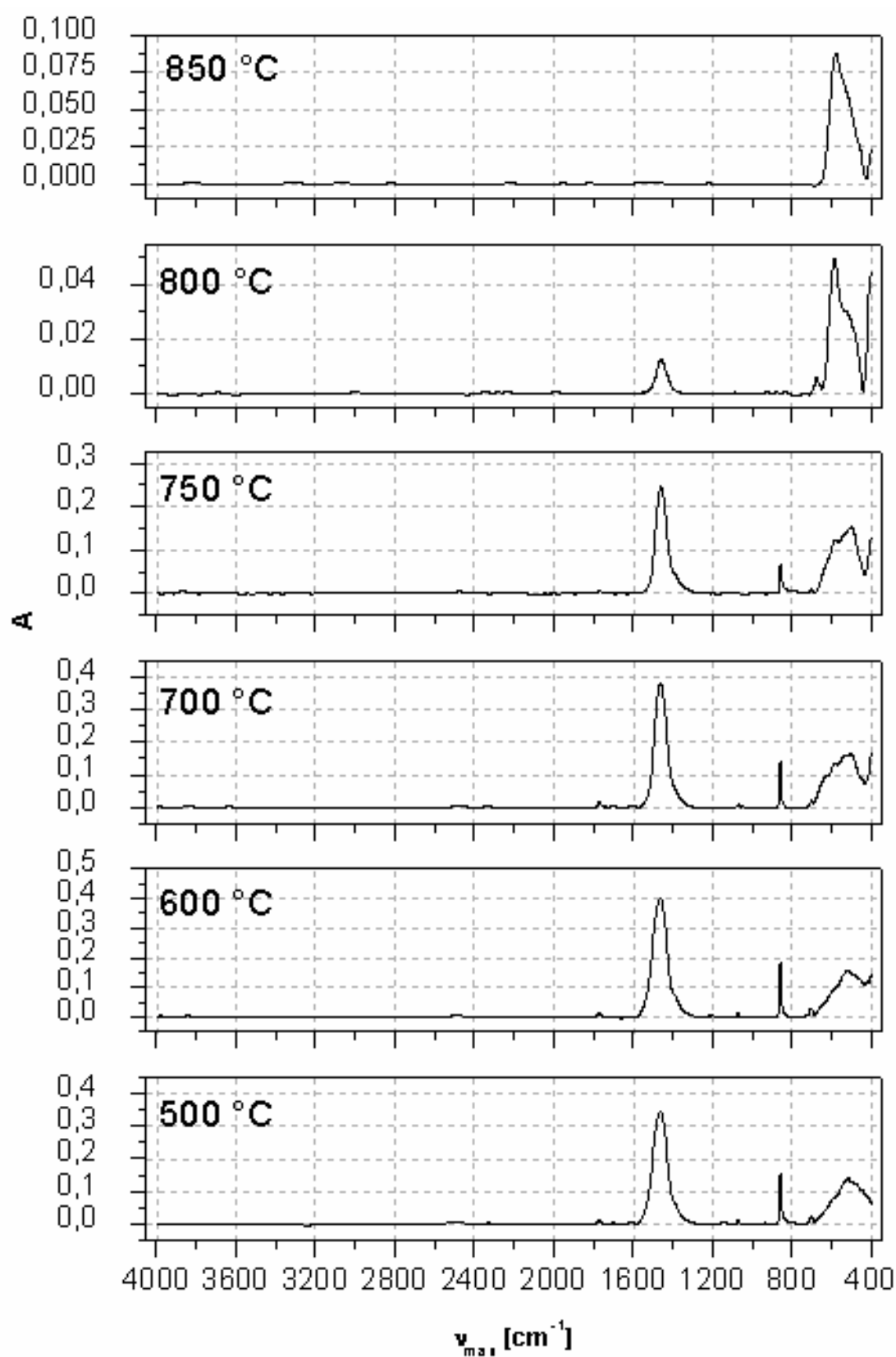
\*\* Případy statisticky významné korelace parametru funkce na teplotě jsou zvýrazněny tučným písmem.

Plocha pásu (I) získaná integrací Voigtovou funkcí proloženého píku byla podělena hmotností navážky použité k přípravě tablety. Z takto získané hodnoty (*tab.4.6*) praktické intenzity ( $I_{\text{prakt}}$ ) byl vyhodnocen stupeň konverze ( $y$ ) shodně s pálením práškové suroviny použitý k určení celkové aktivační energie ( $E_A$ ) a frekvenčního faktoru (A).

**Tab.4.6** – Stanovení celkové aktivační energie a frekvenčního faktoru rozkladu uhličitanu.

T [°C]	I	D	$I_{\text{prakt}}$	$I_{\text{rel}}$	y	$E_A$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
500	32,70625	0,9946	327,39	1,00	0	44,25
600 *	38,10898	0,9934	416,95	1,27	-0,17	
700	30,85305	0,9924	227,53	0,69	0,07	A [s <sup>-1</sup> ]
750	19,16935	0,9863	152,26	0,47	0,41	
800	0,83488	0,9954	7,49	0,02	0,97	4,77
850	0	---	0	0	1,00	

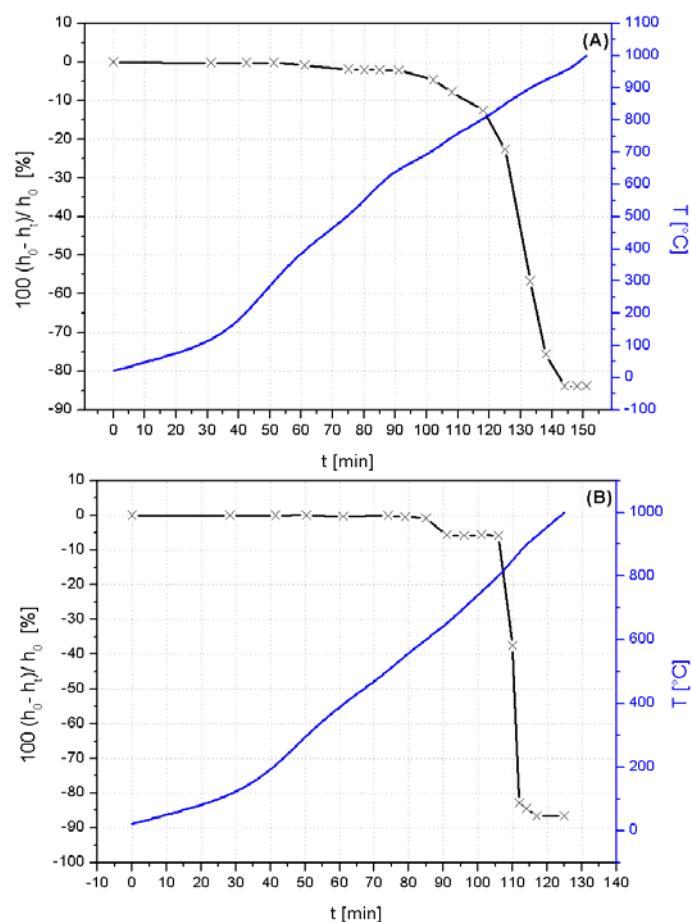
\* Odlehlá hodnota, není zahrnuta do výpočtu D.



**Obr.4.9** – Infračervené spektrum pořízené ze vzorku prekursoru páleného s rychlostí růstu teploty  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  v normální pecní atmosféře.

## 4.4 Žárová mikroskopie

Křivky žároměrné deformace (ŽMT) pálené práškové suroviny a prekursoru jsou na obr.4.10. Definované teplotní body odečtené z průběhu ŽMT a pořízené fotodokumentace (obr.4.11) jsou uvedeny v tab.4.7.

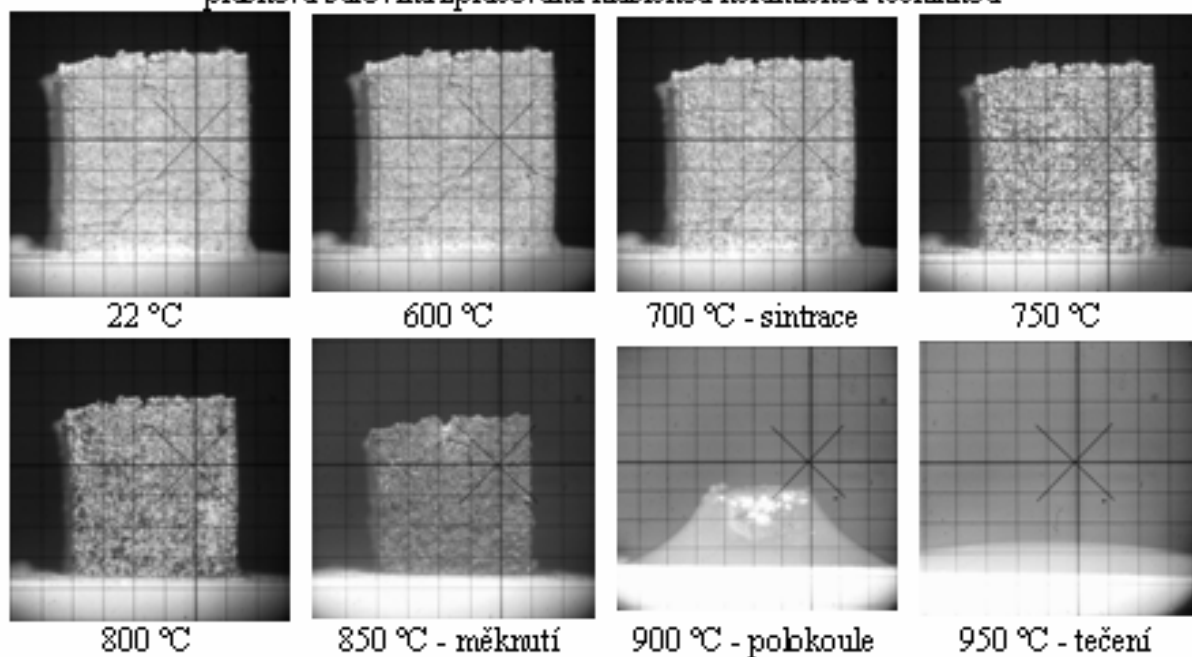


**Obr.4.10** – Křivka žároměrné deformace pálené práškové suroviny (A), sol-gel metodou získaného prekursoru (B).

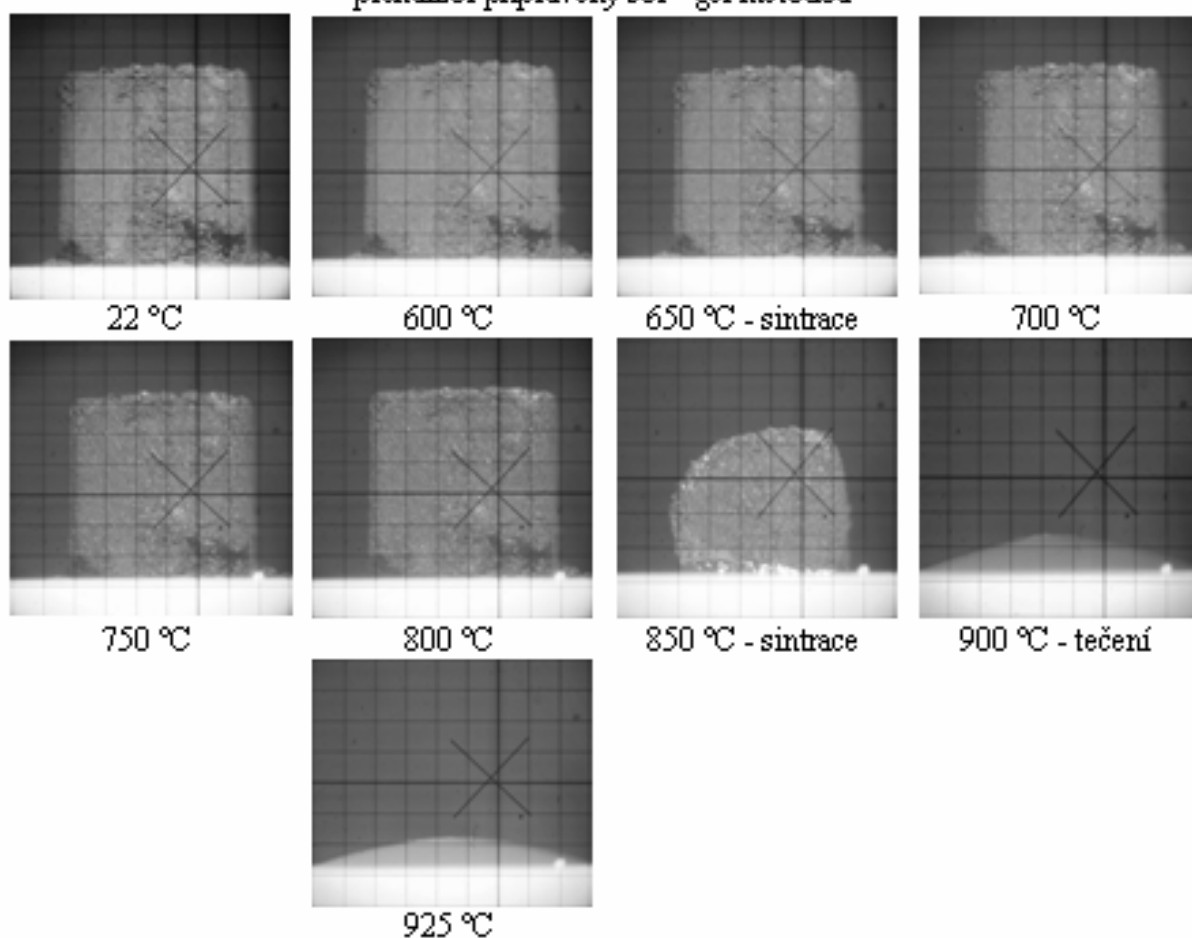
**Tab.4.7** – Žárově mikroskopická analýza.

teplotní bod – křivka žároměrné deformace	prášková surovina	sol - gel
teplota počátku smršťování	300	550
teplota počátku slinování	660	600
teplota konce slinování	810	655
teplota počátku tavení	845	805
teplota roztékání	925	885
teplotní bod - fotodokumentace		
bod sintrace (slinování)	700	650
bod měknutí	850	850
bod polokoule	900	---
bod tečení	950	900

prášková surovina zpracovaná klasickou keramickou technikou



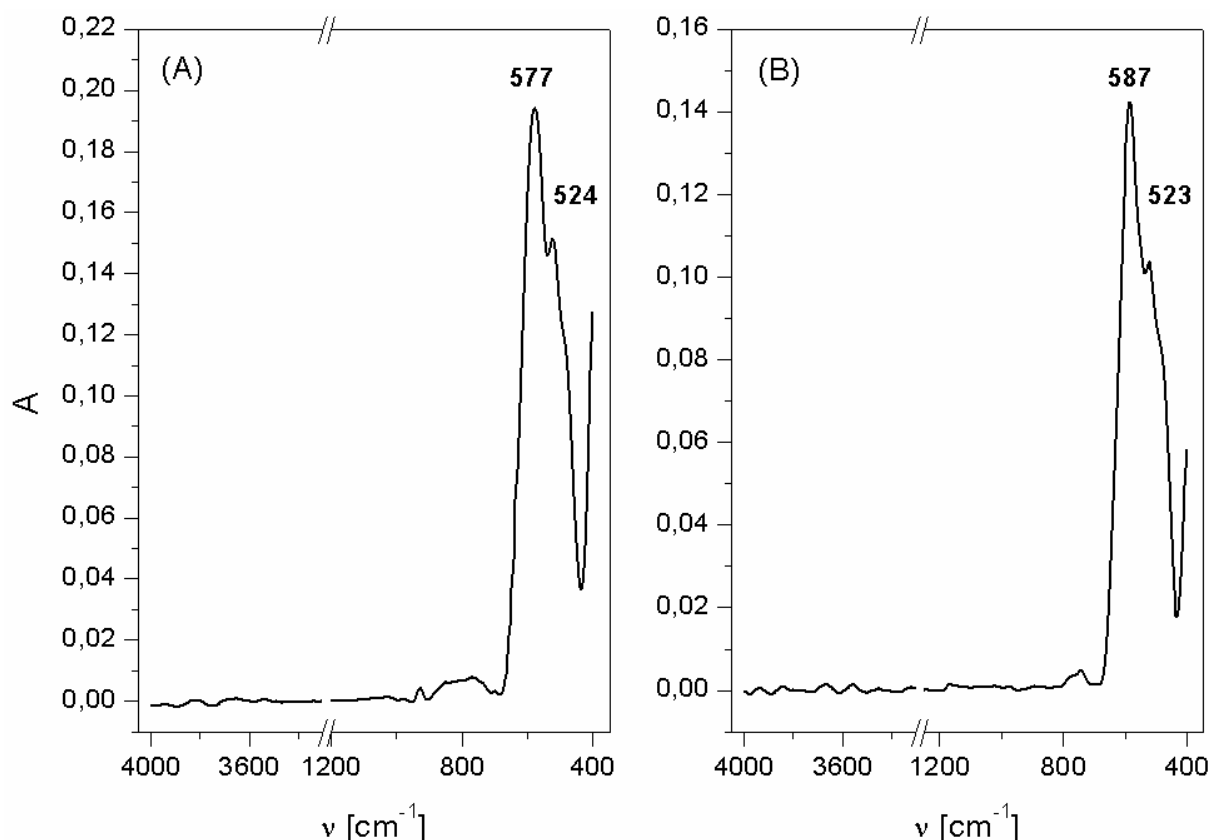
prekurzor připravený sol – gel metodou



**Obr.4.11** – Fotografie pořízené při stanovení na žárovém mikroskopu v oxidační atmosféře. Dílek stupnice rastru odpovídá 0,5 mm.

#### 4.4 Výpal HTS

Průběh kalcinace a výpalu HTS Bi2212 z práškové suroviny zpracované klasickou keramickou technikou a sol-gel metodou připraveného prekursoru byl sledován za použití infračervené spektroskopie. Spektrum práškové suroviny po první (48 h, 800 °C) a druhé (24 h, 800 °C) kalcinaci je na *obr.4.12*.

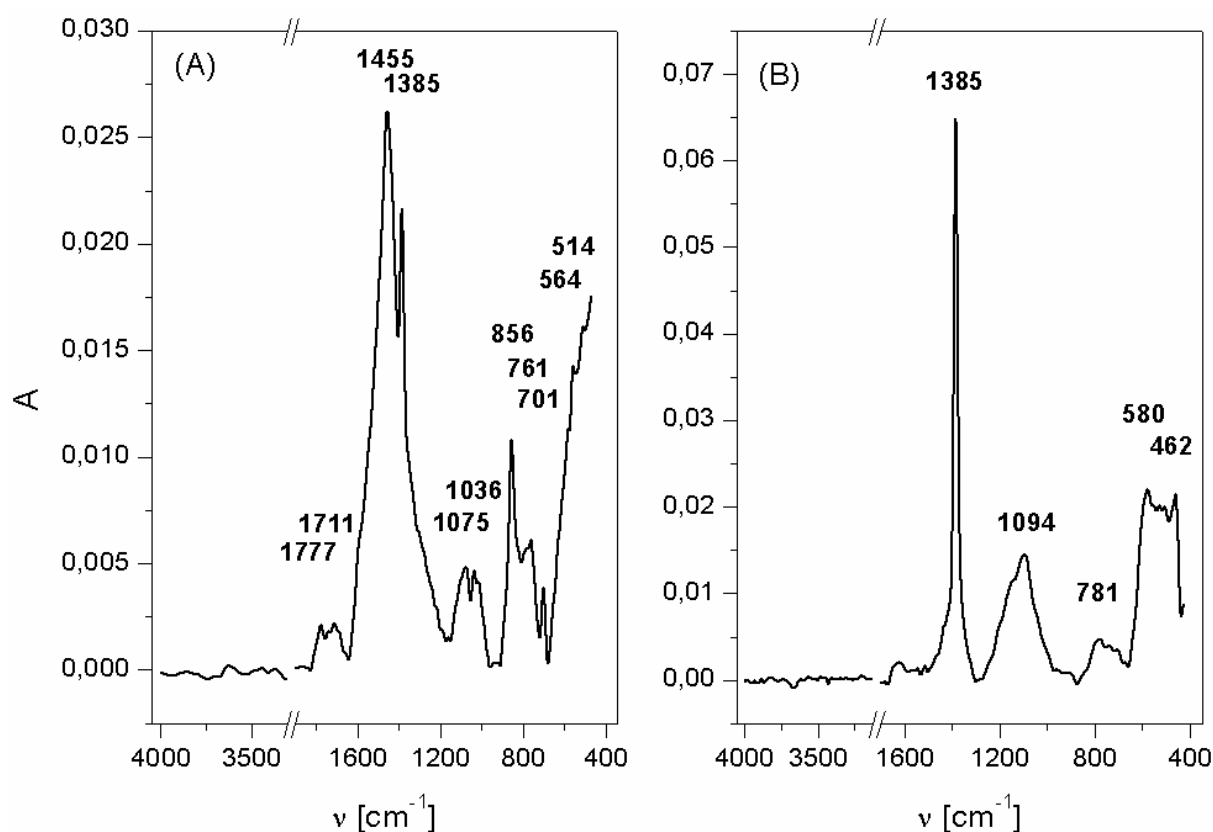


**Obr.4.12** – Spektrogram práškové suroviny Bi2212 pořízený po první (A) a druhé (B) kalcinaci.

Ve vzorku se již nenachází fundamentální frekvence  $\text{CO}_3^{2-}$  anionu a tvar spektra po první i druhé kalcinaci je prakticky totožný. Rozklad uhličitánů je tedy úplný již po první kalcinaci suroviny. Bi2212 v této fázi ještě nevzniká, v kalcinátu se pravděpodobně nachází oxidy  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrBi}_4\text{O}_7$  a  $\text{Ca Bi}_4\text{O}_7$ . Pásky, které se ve spektru nachází na vlnočtech 587 – 577 a 523 – 524  $\text{cm}^{-1}$  byly přiřazeny stretchingu Ca,Sr-O-Bi a Cu-O-Bi můstku.

Spektrum kalcinovaného prekursoru se výrazně liší od spektra kalcinované suroviny (*obr.4.13*). Kombinace  $\nu_1 + \nu_4$  a fundamentální frekvence  $\text{CO}_3^{2-}$  aniontu ( $\nu_3$ ,  $\nu_1$  a  $\nu_4$ ) jsou ve vzorku i po druhém výpalu stále přítomny. Zároveň se však ve spektru nachází pásky Bi2212. Podle údajů z ref. [19] mohou uhličitany vzniklé při pyrolýze vstupovat do struktury HTS. Lze tak očekávat vznik sloučeniny jejíž složení lze symbolicky vyjádřit formou zápisu: BSCCCO. Syntéza této fáze je indikována růstem absorbce  $\nu_3$  módu  $\text{CO}_3^{2-}$  (1385  $\text{cm}^{-1}$ ) a redukcí pásu na vlnočtu 1455  $\text{cm}^{-1}$ .



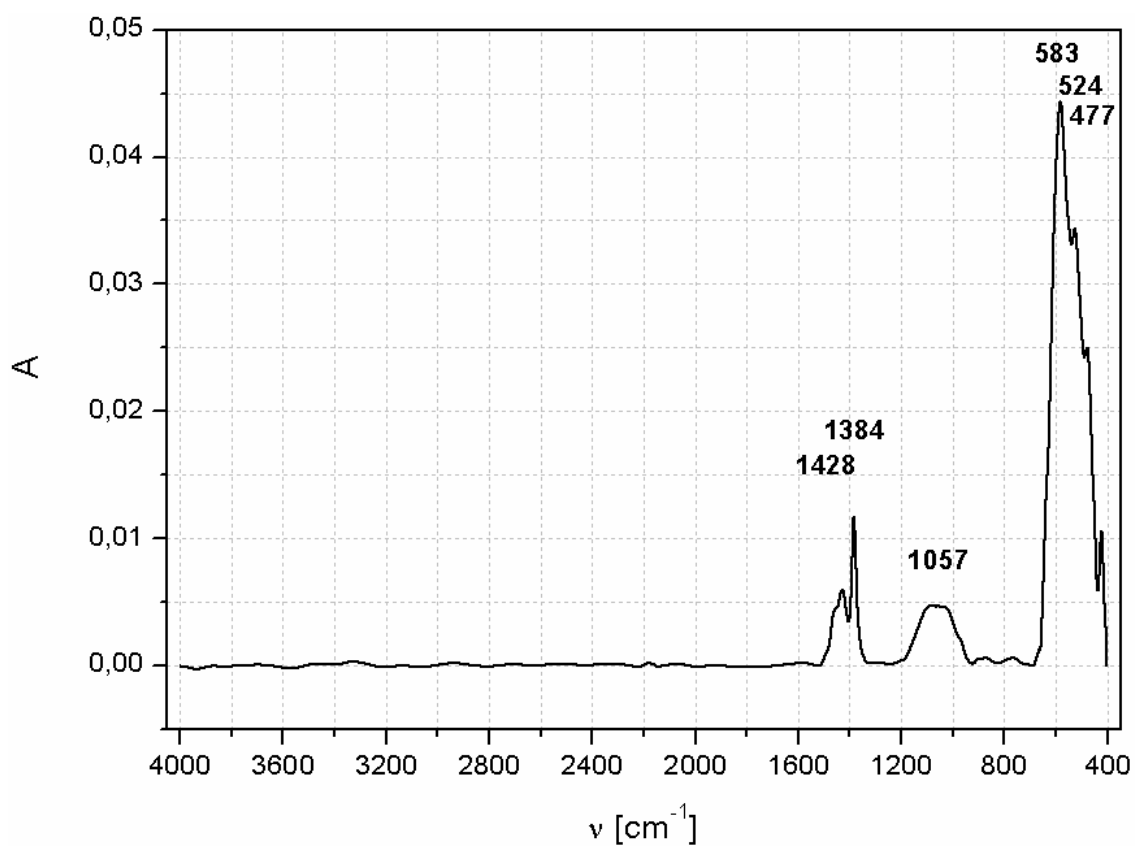


**Obr.4.13** – Spektrogram prekursoru Bi2212 pořízený po první (a) a druhé (b) kalcinaci.

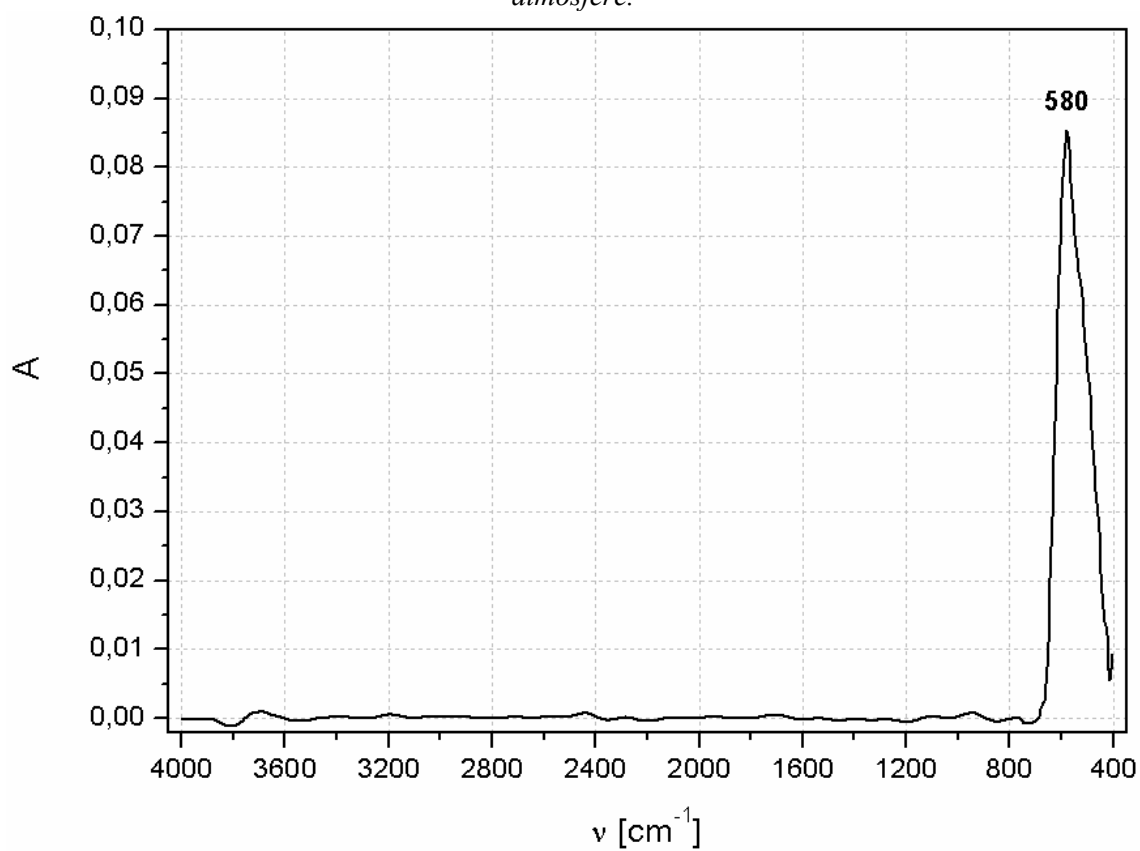
Infračervené spektrum vzorku Bi2212 fáze vysokoteplotního supravodiče připraveného z práškové suroviny a prekursoru po výpalu v kyslíkové atmosféře je na *obr.4.14* a *obr.4.15*. Interpretaci těchto spekter lze nalézt v *tab.4.8*.

**Tab.4.1** – Interpretace spektra vzorku po žihání v atmosféře kyslíku.

vazba /mód	prášková surovina	prekurzor	fáze
	vlnočet [cm <sup>-1</sup> ]	vlnočet [cm <sup>-1</sup> ]	
C-O/ $\nu_3$	1428	---	(SrCa)CO <sub>3</sub>
neurčeno	1384	---	BSCCCO
C-O/ $\nu_1$	1057	---	(SrCa)CO <sub>3</sub>
Ca,Sr-O-Bi	583	580	(SrCa)Cu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cu-O-Bi	524	---	Bi2212
C-O/ $\nu$	477	---	CuO

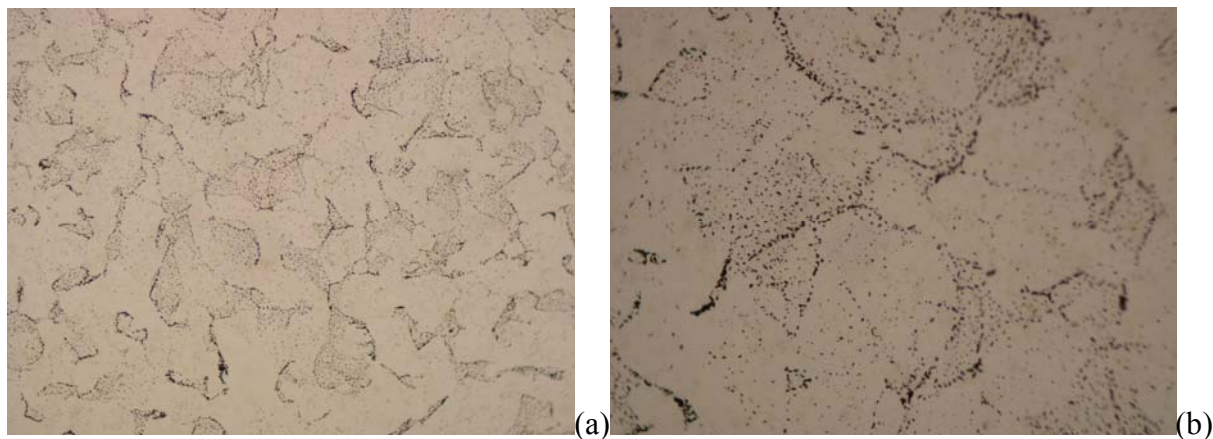


**Obr.4.14** – Spektrogram Bi2212 syntetizovaného z práškové suroviny po žihání (24 h) v kyslíkové atmosféře.



**Obr.4.15** – Spektrogram Bi2212 připraveného z prekurzoru po žihání (24 h) v kyslíkové atmosféře.

Podle pořízené fotodokumentace (*obr.4.16*) není vrstva deponovaná metodou odstředivého lití na  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  substrátu souvislá. HTS je na povrchu rozmístěný v nepravidelných ostrůvcích. Řešením uvedeného nedostatku je použití koncentrovanějšího gelu pro nanesení vrstvy nebo opakovaná depozice.



**Obr.4.16** – Fotografie vrstvy HTS deponované na korundový substrát pořízená na optickém mikroskopu Olympus BX 50F4 pod 10x (a) a 20x (b) zvětšením.

## 5. ZÁVĚR

V této práci byla popsána syntéza sloučeniny  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212) sol – gel metodou za použití EDTA jako chelačního činidla. Tato fáze náleží mezi vysokoteplotní keramické supravodiče řady Bi. Průběh syntézy byl sledován za použití simultánní TG-DTA, FT-IR a žárové mikroskopie a výsledky byly porovnány se vzorky pálených za stejných podmínek, které byly připraveny ze směsi  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a  $\text{CuO}$ . Směs prášků byla zpracována klasickou keramickou technikou, tj. homogenizována mletím, kalcinována a pálena v kontrolované atmosféře.

Rozklad uhličitánů v práškové surovině nebo vzniklých při pyrolýze prekurzoru je procesem, který se nejvýrazněji projevuje na průběhu termické analýzy a tvaru IR spektra. Uhličitany jejichž rozklad v práškové surovině probíhá ve třech krocích jsou přítomny i nad peritektickou teplotou  $883\text{ }^\circ\text{C}$ . Nejprve vznikají ( $720\text{ }^\circ\text{C}$ ) podvojně oxidy  $x\text{MO}\cdot y\text{Bi}_2\text{O}_3$ , kde  $\text{M} = \text{Ca}$  a  $\text{Sr}$  a teprve od teploty  $846\text{ }^\circ\text{C}$  vzniká žádaná fáze Bi2212. Při peritektické teplotě se Bi2212 rozkládá na Bi2201,  $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$  a peritektickou taveninu.

Z prekurzoru vzniká  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  komplikovaným sledem endotermních reakcí. Pyrolýza komplexů kovů s EDTA vede k uhličitánům, které se při vyšších teplotách rozkládají analogicky práškové surovině. Sol-gel technika přípravy vede k jemně disperznímu produktu, který bude s ohledem na kladnou mezifázovou Gibbsovu energii povrchu reagovat mnohem ochotněji. Při teplotě  $904\text{ }^\circ\text{C}$  se nachází eutektikum pseudobinárního systému  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x - \text{CaCuO}_2$ . Krystalizace Bi2212 z chladnoucí taveniny probíhá až při poměrně velkém přechlazení, i když je již přítomna pevná fáze Bi2201, která umožňuje heterogenní nukleaci. To ukazuje na malou rychlost nukleace Bi2212 fáze.

Také v infračervené spektroskopii se chování uhličitánů projevuje na tvaru spektra velmi významně, neboť za nižších teplot jsou v IR aktivní fundamentální frekvence planárního anionu  $\text{CO}_3^{2-}$  často dobře rozlišitelné. Počet pásů ve spektru je vyšší než počet fundamentálních frekvencí  $\text{CO}_3^{2-}$  anionu se symetrií  $D_{3h}$  v důsledku štěpení degenerovaných módů  $\nu_3$  a  $\nu_3$ , ke kterému dochází při interakci vlastních vibrací s kmity krystalové mřížky nebo interakce kationu s anionem. Tyto interakce snižují symetrii anionu a počet pásů ve spektru je vyšší. V ideálním případě se objevuje 6 fundamentálních frekvencí. Tento počet je dále zvyšován kombinačními pásy  $\nu_1 + \nu_3$  ( $2508\text{ cm}^{-1}$ ) a  $\nu_1 + \nu_4$  ( $1769 - 1790\text{ cm}^{-1}$ ) a overtonem  $2\nu_3$  při vlnětu  $2869\text{ cm}^{-1}$ .

Při pálení práškové suroviny se tvoří kalcit při  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , který po ochlazení reaguje se vzdušnou vlhkostí na  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (portlandit) jehož přítomnost se ve spektru projeví charakteristickou valenční vibrací O-H v hydroxylové skupině při vlnětu  $3643\text{ cm}^{-1}$ . Smíšené oxidy, které vznikají reakcí  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  a  $\text{Cu}$  s  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se projeví růstem absorpance pásu na vlnětu  $568\text{ cm}^{-1}$ .

Mechanismus a kinetika rozkladu uhličitánů v práškové surovině a prekurzoru byla stanovena z úbytku pásu odpovídajícímu fundamentální frekvenci nejintenzivnějšího módu  $\nu_3$  anionu  $\text{CO}_3^{2-}$  anionu. Plocha píku byla stanovena integrací Voigtovy funkce, kterou byl tento pás proložen.

Celková aktivační energie procesu a předexponenciální faktor byly stanoveny graficky vynesemím  $\ln [g(y)/T^2]$  oproti reciproké teplotě ( $T^{-1}$ ). Lineární závislost poskytuje  $g(y)$  funkce

odpovídající D3, tj. tří-rozměrnou difúzí limitovaný děj. Pro práškovou surovinu byla stanovena hodnota  $E_A$  35,4 kJ·mol<sup>-1</sup>. Hodnota nelezená pro prekurzor je o 25 % vyšší.

Chování vzorku v průběhu tepelné úpravy bylo sledováno žárově mikroskopickou analýzou. Definované teplotní body se pro testovací tělísko vylisované z prekurzoru nachází při nižší teplotě. Teplota počátku slinování je snížena o 60 °C, teplota počátku tavení o 40 °C a teplota roztékání je nižší o 40 °C.

Při pálení vzorku Bi2212 je rozklad uhličitánů limitován parciálním tlakem CO<sub>2</sub>, který je ze vsázky transportován difúzí. Při větších navážkách mohou uhličitany vstupovat do struktury syntetizované fáze za vzniku sloučeniny jejíž složení lze symbolicky vyjádřit formou zápisu: BS<sub>2</sub>CCCO namísto BS<sub>2</sub>CCO.

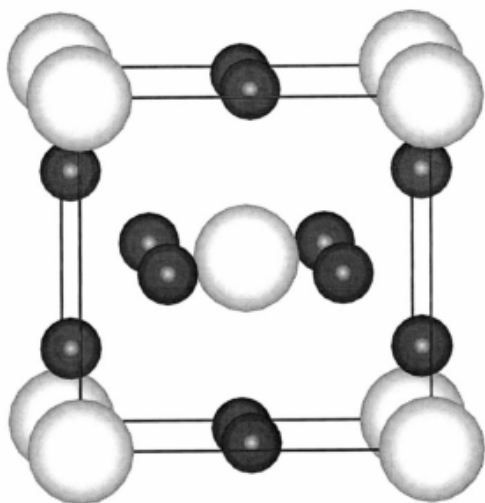
## 6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Fritz London: „Superfluids, *Macroscopic Theory of Superconductivity*,“ John Wiley & Sons, New York, (1950), Vol.1, pp. 3-4
- [2] M. Odehnal: „*Supravodivost a jiné kvantové jevy*,“ vyd. Academia / Praha, (1992), ISSN 0528 – 7103
- [3] J. D. Doss: „*Engineer's Guide to High-Temperature Superconductivity*,“ John Wiley & Sons, New York, (1989), Vol.1, pp. 67, 254698
- [4] J. Šesták, Z. Strnad, A. Tříška a kol.: „*Speciální technologie a materiály*,“ Academia / Praha, (1993)
- [5] Robert J. Cava: „*Oxide Superconductors*,“ J. Am. Ceram. Soc. (2000), Vol. 83, 5-28, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [6] Takuya Suzuki, Ken-ichi Yumoto, Mikito Mamiya, Masashi Hasegawa, Humihiko Takei: „*A phase diagram of the Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6</sub>-CaCuO<sub>2</sub> system in relation to Bi-based superconductors*,“ Physica C, (1998), pp. 173-174, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [7] B. Liang, C. T. Lin, P. Shang, G. Yang: „*Single crystals of triple-layered cuprates Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+δ</sub>: growth, annealing and characterization*,“ Physica C, (2002), Vol. 383, pp. 75-88, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [8] A. Goldoni, V. Corradini, L. Siller, U. del Pennino, F. Parmigiani: „*Modifications in the electronic structure of Bi<sub>2</sub>212 single crystals induced by oxygen desorption*,“ Surface Science, (1997), Vol. 372, pp. 329-336, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [9] M. Babaei, D. K. Ross, P. A. Gorgiev, B. Khoshnevisan, A. Yazdani: „*Oxygen non-stoichiometry of bismuth-based Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub> (Bi-2212) high-temperature superconductor*,“ Physica C, (2003), Vol. 39, pp. 289–297, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [10] Xuefeng Sun, Wenbin Wu, Liangbin Wang, Guien Zhou, Xiao-Guang Li, Yuheng Zhang: „*Superconductivity and structure of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> single crystals with various oxygen content*,“ Physica C, (1997), Vol. 282-287, Part 2, pp. 839-840, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [11] Takayuki Komatsu, Kazumasa Matusita: „*High- $T_c$  superconducting glass-ceramics*,“ Thermochimica Acta, (1991), Vol. 174, pp. 131-151, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [12] Petr Veselý, Petr Ptáček a Jaromír Havlica: „*Chemické listy*,“ 3<sup>rd</sup> Meeting on Chemistry & Life, (2005), ISSN 0009 – 2770
- [13] E.T. Stepkowska a, J.M. Blanes b, F. Franco c, C. Real b, J.L. Pérez-Rodríguez b: „*Phase transformation on heating of an aged cement paste*,“ Thermochimica Acta, a Institute of Hydroengineering PAS, 80 953 Gdansk-Oliwa, Poland, b Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Universidad de Sevilla-C.S.I.C., 41092, Spain, c Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain, (2004), Vol. 420, pp. 79-87
- [14] S. Gunasekaran a, G. Anbalagan b: „*Spectroscopic study of phase transitions in natural calcite mineral*,“ Spectrochimica Acta Part A, a PG& Research Department of Physics, Pachaiyappa's College, Chennai 600030, India, b PG& Research Department of Physics, Presidency College, Chennai 600005, India (2007)

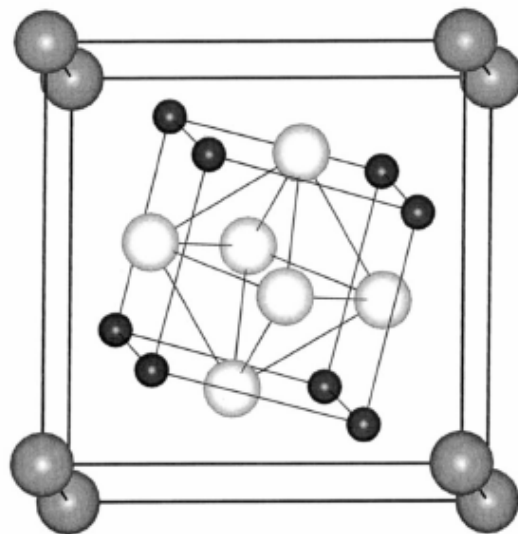
- [15] RNDr. Milan Horák, CSc., doc. RNDr. Dušan Papoušek, DrSc.: „*Infračervená spektra a struktura molekul*,“ vyd. Academia / Praha, (1976), ISSN 509-21-857
- [16] Meng Zhang, Xiaodong Xu, Milin Zhang: „*Hydrothermal synthesis of sheaf-like CuO via ionic liquids*,“ Materials Letters, (February 2008), Vol. 62, Issue 3, 15, pp. 385-388
- [17] Wei Li, Hua Cheng: „*Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CuO core/shell structured nanocomposites: Facile synthesis and catalysis characterization*,“ Journal of Alloys and Compounds, (January 2008), Vol. 448, Issues 1-2, 10, pp. 287-292
- [18] Prof. Dr. ing. Vladimír Šatlava, DrSc.: „*Fyzikální chemie silikátů II.*,“ vyd. VŠCHT v Čs. Redakci VN MON, (1987)
- [19] Nawazish A. Khan, A. A. Khurram, M. Mazhar: „*Effects of post-annealing on the infrared active phonon modes of low anisotropy ( $\gamma=5-11$ ) Cu<sub>1-x</sub>Tl<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10- $\delta$</sub>  superconductor thin films*,“ Physica C: Superconductivity, (August 2004), Vol. 407, Issues 1-2, 1, pp.23-30

## 7. PŘÍLOHY

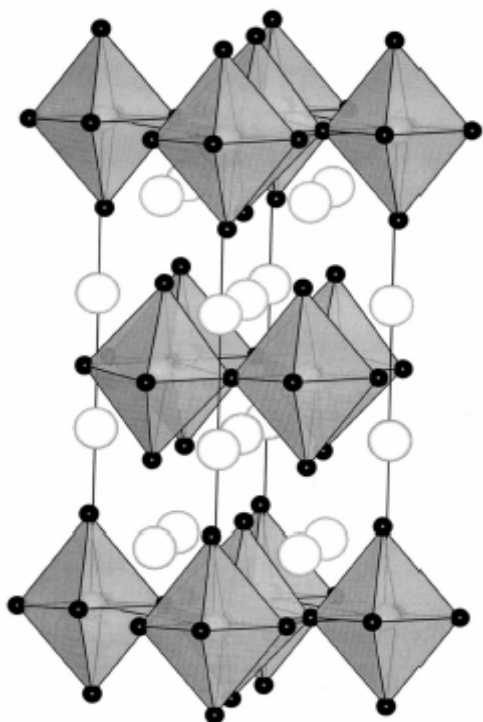




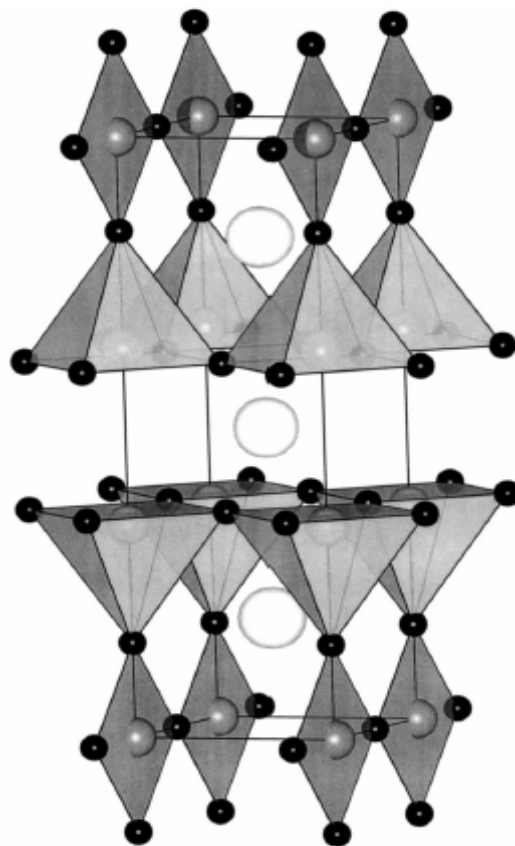
**Obr. 2.2** - Krystalová struktura  $Nb_3Ge$  [5]  
(● niob; ○ germanium).



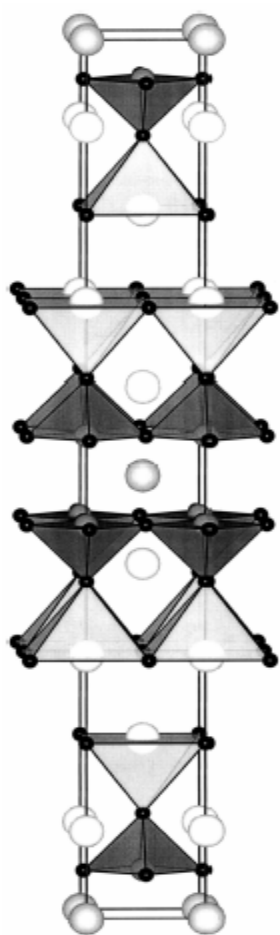
**Obr. 2.3** - Krystalová struktura  $PbMo_6S_8$  [5]  
(● síra; ○ molybden; ● olovo).



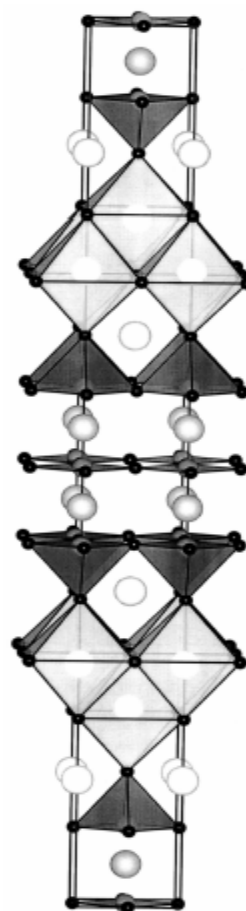
**Obr. 2.4** - Krystalová struktura  $La_2CuO_4$  [5]  
(● kyslík; ○ lanthan, kovy alkalických zemin, alkalické kovy; ● měď). Okolí koordinací kyslík – kov jsou na obrázku znázorněny jako polyedry, pro důležité prvky (Pb, Bi, Tl, Hg) v rezervuár vrstvách jsou koordinace polyedrů také znázorněny.



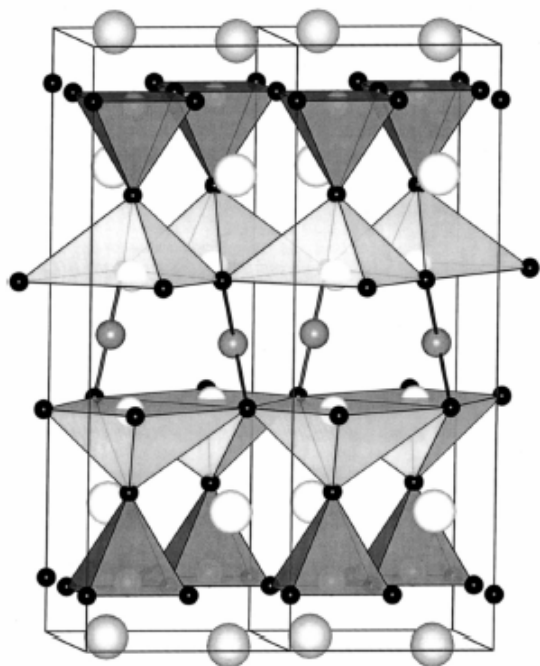
**Obr. 2.5** - Krystalová struktura  $YBa_2CuO_4$ , legenda viz. obr. 2.4.



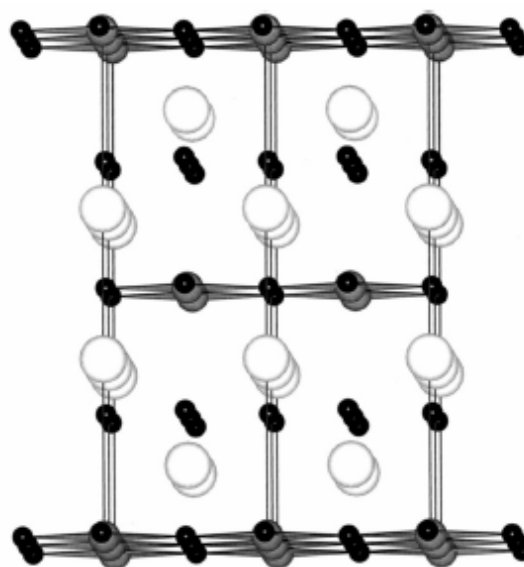
**Obr. 2.6** – Krystalová struktura  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , legenda viz. obr. 2.4.



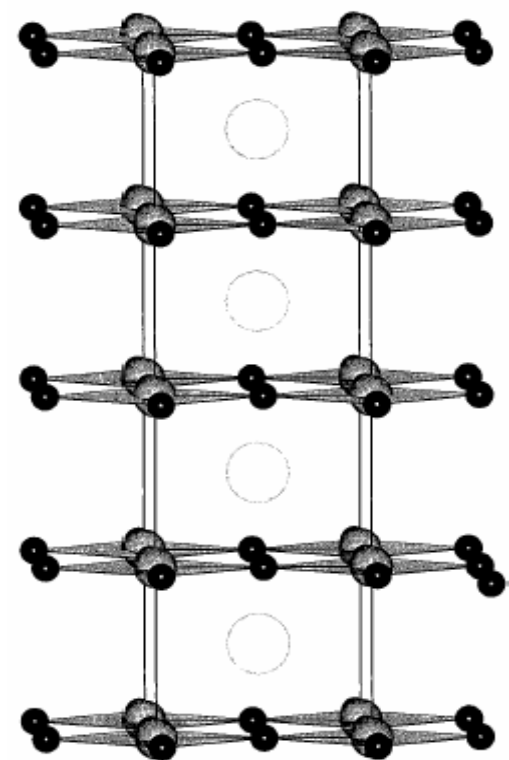
**Obr. 2.7** – Krystal. struktura  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ , legenda viz. obr. 2.4.



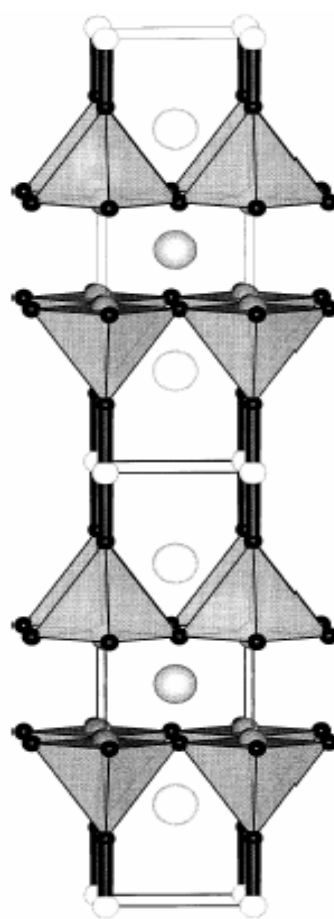
**Obr. 2.8** – Krystalová struktura  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_8$ , legenda viz. obr. 2.4.



**Obr. 2.9** – Krystalová struktura  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , legenda viz. obr. 2.4.



*Obr. 2.10 – Krystalová struktura  $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$   
– „infinite layer“ fáze, legenda viz. obr. 2.4.*



*Obr. 2.11 – Krystal. struktura  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ ,  
legenda viz. obr. 2.4.*